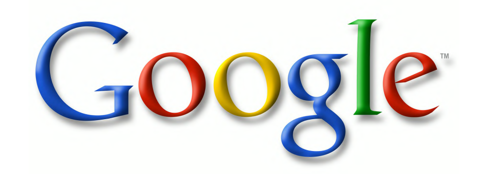


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

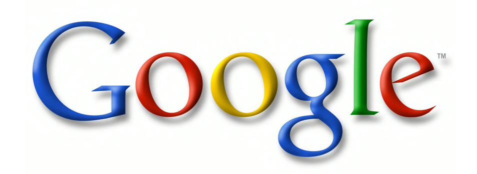
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

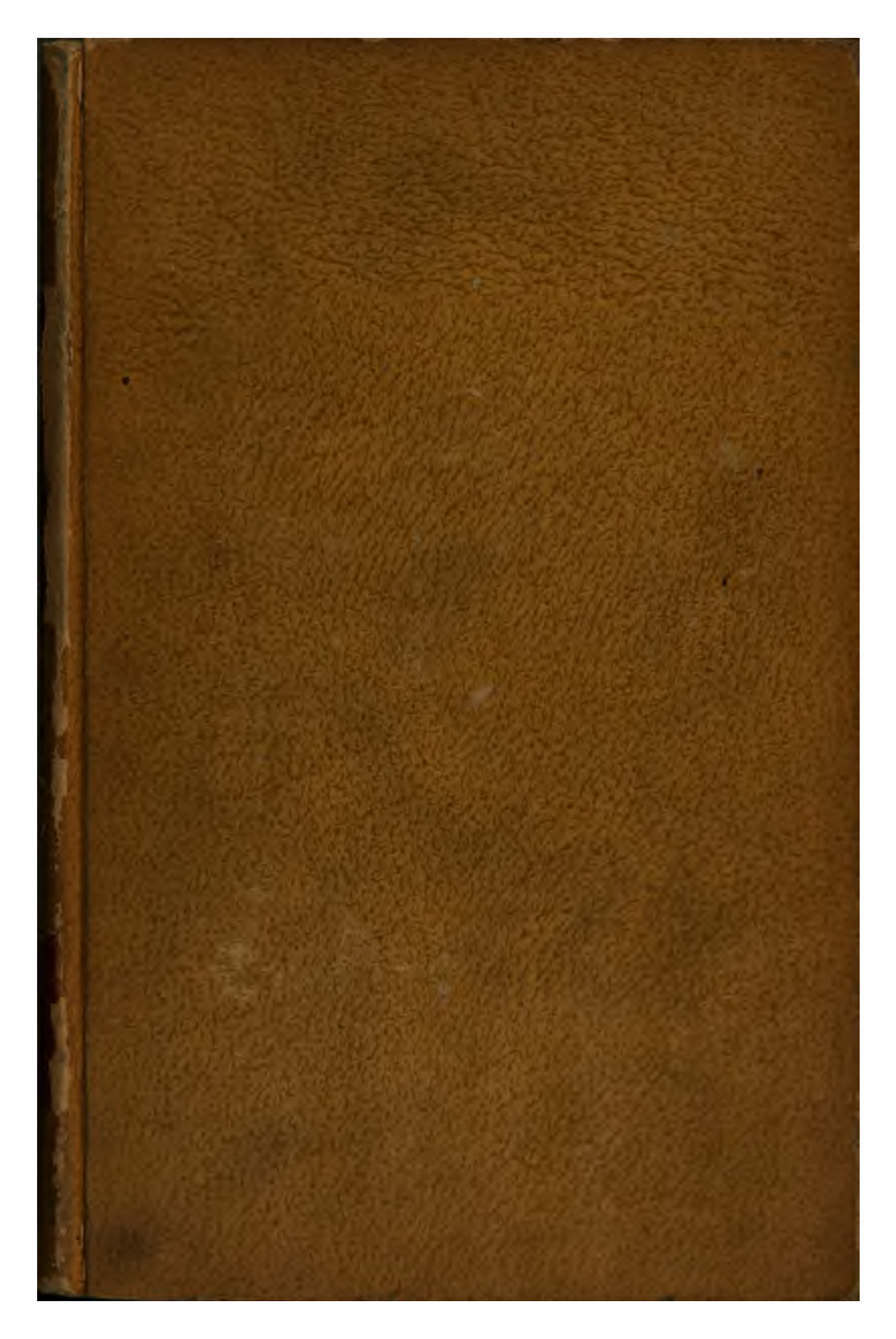
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



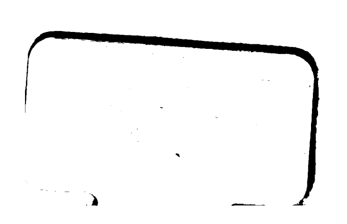
BIOCHEM.
LIBRARY



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON



Prof. Hermann Fischer
Basel
Rütimeyerstr. 22

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie;

nach **Berzelius'** Tode

fortgesetzt von

L. Svanberg.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1849.

Neunundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1850.

Chemistry [illegible]

QD1
J4
v. 29
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhalt.

Unorganische Chemie.


M643283

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Chemisches Licht.

Die wichtigen Untersuchungen, welche mit den chemischen Wirkungen des Lichts im Zusammenhang stehen, sind in so weit von Draper [1]) bearbeitet worden, dass er das Licht studirte, welches durch chemische Wirkung hervorgebracht wird. Da er sich dabei vornahm zu erforschen, ob zwischen den chemischen Umständen, unter welchen eine Verbrennung vor sich geht, und dem dadurch entwickelten Lichte gewisse wechselseitige Beziehungen stattfänden, so unterwarf er die Flammen von mehreren sowohl beständigen als auch unbeständigen Gasen der Analyse mittelst eines Prisma's, wobei er fand, dass sie alle die im Spectrum vorhandenen Farben enthalten. Darauf prüfte er das prismatische Licht von einem einfachen festen Körper (Anthracit), wenn dieser bei ungleichen Temperaturen verbrennt, und zeigte dabei, dass, je nachdem die Temperatur erhöht wird, die brechbarsten Strahlen hervortreten. Aus diesem Umstande zieht er nun den Schluss, dass zwischen der Brechbarkeit des Lichts, welches ein Körper bei seiner Verbrennung hervorbringt, und der Intensität der chemischen Wirksamkeit, die dabei entwickelt wird, ein Verhältniss stattfindet, so wie auch dass sich die

1) Phil. Mag. XXXII, 100.

Brechbarkeit in demselben Maasse vermehrt, als die chemische Wirksamkeit zunimmt.

Darauf prüfte Draper die Zusammensetzung der Flamme selbst, wobei er zu dem Schluss geführt wird, dass die Flammen aus einer Menge von gefärbten Hüllen zusammengesetzt seyen, welche sich einander einschliessen, und von denen die violette Hülle die äusserste sey und folglich auch den grössten Durchmesser habe. Indem er sich nun hierauf stützt, sucht er die Natur der gefärbten Flammen zu erklären, weshalb Kohlenoxyd mit blauer und Cyan mit rother Flamme verbrennt, so wie auch weshalb Verschiedenheiten stattfinden, je nachdem die Verbrennung in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft geschieht. Er betrachtet alle Flammen als eine glühende Hülle, in welcher die Verbrennung mit ungleicher Schnelligkeit in verschiedenen Tiefen so vor sich geht, dass sie in der äussersten Schicht wegen der vollkommenen Berührung mit der atmosphärischen Luft am schnellsten geschieht. Auf einem horizontalen Durchschnitt ist der innere mit unverbrannten Dünsten erfüllte Theil der Flammen schwarz, und dieser Theil ist mit einem Ring umgeben, woselbst die Verbrennung beginnt und wo man ein rothes Licht sieht, begleitet von Ringen, bei denen das orangefarbige, gelbe, grüne, blaue, indigofarbene und violette Licht von der Schnelligkeit abhängig ist, mit welcher die Verbrennung geschieht.

Insbesondere hat Draper untersucht, was stattfindet, wenn die gewöhnliche Flamme dadurch gestört wird, dass man in ihr Inneres Luft einführt, und er fand dabei, dass dadurch die rothen und orangefarbenen Schichten verschwinden und zu violetten werden.

Zuletzt stellt Draper sich die Frage, ob die von

ihm beobachteten Thatsachen zu beweisen im Stande seyen, dass alle chemischen Verbindungen von einer raschen vibrirenden Bewegung in den sich vereinigenden Körpertheilen begleitet seyen, und dass diese Vibration in dem Maasse, als die chemische Wirksamkeit intensiver ist, rascher stattfinde? Inzwischen glaubt er, dass die Heftigkeit, mit welcher die chemische Verwandschaft ausgeübt wird, und die Brechbarkeit des dabei entwickelten Lichts eine einfache Folge der Undulations-Theorie sey, und dass eine vermehrte Brechbarkeit dasselbe bedeute, wie eine Vergrösserung in der Schnelligkeit der Vibrationen.

Endlich hat Draper auch die Frauenhofer'schen Linien einer genaueren Prüfung unterzogen, und er glaubt in Folge derselben, dass ihre Ursache, welche sie auch seyn möge, in ihrer Wirkung doch eine periodische seyn könne, dass aber dieser Gegenstand noch zu unvollständig untersucht worden sey. Draper behauptet zwar nicht, dass das Freimachen eines von der Flamme unverbrannten Körpers stets die Bildung von dunklen Linien veranlasse, aber überall, wo er diese beobachtete, hatte sich ein unverbrannter Körper entwickelt.

Polymere Isomorphie.

Scheerer [1]) hat auf eine schöne Weise den Einwurf beantwortet, welcher ihm von Blum, Haidinger, Naumann und Rammelsberg wider seine Theorie über die polymere Isomorphie gemacht worden war. Da Scheerer nun erklärt, dass mit seiner Theorie nichts Anderes zu verstehen sey, als die Uebereinstimmung verschiedener Krystallisations-Producte in ihrer Form unter einem generelleren Gesichtspunkte aufzufassen, wodurch man nicht zu befürchten brauche,

1) Poggend. LXXIII, 155.

metaleptische Ansichten in die Wissenschaft einzuführen, so scheint die Grundlage für diese wissenschaftliche Frage auf reinem Boden zu ruhen. Im Uebrigen ist die Abhandlung nicht von der Art, dass sie einen kürzeren Auszug gestattet.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Der schon vor mehren Jahren von Beudant[1]) hauptsächlich beim kohlensauren Kalk beobachtete Umstand, dass die specifischen Gewichte der Mineralien höher ausfallen, je nachdem sie für die dazu erforderlichen Wägungen in einem ungleich fein zertheilten Zustande angewandt werden, ist kürzlich auch von G. Rose[2]) für Gold, Silber, Platin und schwefelsauren Baryt geltend erkannt worden. Die zu seinen Versuchen angewandten Metalle waren zum Theil auf verschiedene Weise bereitet worden, theils waren sie unter verschiedenen Flüssen zusammen geschmolzen. Von schwefelsaurem Baryt hat er sowohl den künstlichen als auch den natürlichen untersucht. Die Resultate sind:

	Specifisches Gewicht	
Gold für sich geschmolzen	19,3230	— 19,3371
„ unter einer Schicht von kohlensaurem Natron geschmolzen	19,3206	— 19,3334
„ unter einer Schicht von Borax geschmolzen	19,3260	— 19,3420
„ unter einer Schicht von Chlornatrium geschmolzen.	19,2969	—
„ auf einer Münze zusammengepresst	19,3103	— 19,3347
„ gefällt mit Eisenvitriol	19,5501	— 20,7128
„ durch Oxalsäure ausgefällt	19,4941	—

1) Berzelius' Jahresb. 1830 S. 61.

2) Poggend. Ann. LXXIII, 1 und LXXV, 403.

	Specifisches Gewicht	
Silber, geschmolzen	10,5257	—
„ auf einer Münze zusammen gepresst	10,5665	—
„ gefällt mit Eisenvitriol	10,5485	— 10,6139
Platin	14,8911	— 26,1565
Schwefelsaurer Baryt, natürlicher	4,4773	— 4,4872
„ „ pulverisirt	4,4794	— 4,4804
„ „ künstlicher	4,5253	— 4,5271.

Rose zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das specifische Gewicht um so höher ausfällt, als die Körper feiner zertheilt sind, und dass die Ursache davon in der Fähigkeit derselben, Wasser zu condensiren, zu suchen sey. Geschehen nämlich die Wägungen in Wasser, so wiegt man nicht bloss den Körper, sondern auch ausserdem eine geringe Schicht von Wasser im comprimirten Zustande.

In Bezug auf diese Versuche erinnert Osann [1]) an einige von ihm ausgeführte frühere Bestimmungen, wobei er gefunden hatte, dass das specifische Gewicht des Platins um so höher ausfällt, je geringer die zur Bestimmung angewandte Quantität ist; während das Umgekehrte stattfand, als er das specif. Gewicht von Glas bestimmte. Diesen Umstand erklärt er dadurch, dass Wasser am Glase adhaerirt und ein wenig comprimirt wird, während es dagegen von Platin abgestossen wird.

Specifisches Gewicht von Gasen.

Marchand [2]) hat das specifische Gewicht von einigen Gasen nach einer Methode bestimmt, welche zwar schon früher von Bineau und von Gay-Lussac dazu angewandt worden war, die aber von ihm

1) Poggend. Ann. LXXIII, 605.

2) Journ. für pract. Chemie XLIV, 38.

wesentlich verbessert worden ist. Diese Methode besteht darin, dass man unter einem gewissen Barometer-Druck und einer bestimmten Temperatur einen Glasballon mit einer gewissen Gasart füllt, darauf diese von einem Körper absorbiren lässt, indem die zur Untersuchung vorhandene Gasart aus dem Glasballon durch eine andere Gasart, welche weder von dem Absorptionsmittel aufgenommen wird noch dadurch eine Einwirkung erleidet, austreibt. Durch Wägung des Absorptionsmittels vor und nach der Absorption erhält man das Gewicht von Gas, welches untersucht werden soll, und wenn man dann die Gewichte von z. B. zwei verschiedenen Gasen, die ursprünglich einerlei Volum einnehmen, unter sich vergleicht, so erfährt man das Verhältniss ihrer wechselseitigen Gewichte. Ist nun das specifische Gewicht der einen Gasart relativ zu dem der atmosphärischen Luft vorher bestimmt worden, so kann man danach das der anderen berechnen, ohne das Volum von irgend einer der Gasart zu kennen, welche ursprünglich angewandt wurde.

Wo man bei dieser Methode nicht die atmosphärische Luft als Einheit für die Vergleichung anwenden kann, hat Marchand anstatt derselben Sauerstoffgas angewandt. Als Absorptionsmittel für das Sauerstoffgas bediente er sich des Kupfers (so wie auch des Phosphors, den er jedoch weniger zweckmässig fand), indem er das Sauerstoffgas durch Kohlensäuregas verdrängen liess. Bei der Prüfung des specifischen Gewichts von Kohlensäuregas liess er dieses von Kali absorbiren und durch atmosphärische Luft verdrängen. Kohlenoxydgas wurde zuerst über Kupferoxyd geleitet und dann, dadurch in Kohlensäuregas verwandelt, wie dieses behandelt. Schweflige

Säure wurde von Kali absorbiren gelassen und durch Wasserstoffgas verdrängt.

Legt man nun Regnault's Bestimmung des specifischen Gewichts von Sauerstoffgas der Berechnung zu Grunde, so ist nach Marchand's Untersuchungen das specifische Gewicht von

Kohlensäuregas $= \begin{cases} 1,3825 \\ 1,3819 \end{cases}$

Kohlenoxydgas = 0,87563

Schwefliger Säure = 2,04116,

während dasselbe nach den Angaben anderer Chemiker aus der folgenden Uebersicht ersehen wird:

Kohlensäuregas nach Regnault = 1,3830

Kohlenoxydgas nach Wrede = 0,87533

Schwefligsaures Gas nach Berzelius = 2,0323.

Ozon.

Schönbein [1]) gibt an, dass Ozon nicht gebildet wird, wenn man unter gewöhnlichem Barometerdruck und bei gewöhnlicher Temperatur feuchtes Sauerstoffgas mit Phosphor behandelt, dass aber die Bildung desselben stattfindet, wenn man dabei die Temperatur auf + 24° oder noch besser auf + 36° erhöht. Da die Bildung von Ozon in atmosphärischer Luft ohne Verdünnung derselben stattfindet, so will Schönbein diesen Umstand daraus erklären, dass der Phosphor, dessen Oxydation mit der Bildung von Ozon im Zusammenhang steht, wenn man nach dieser Methode das Ozon hervorzubringen versucht, in verschiedenen Gasen mit ungleicher Schnelligkeit verdunstet, selbst wenn die Gase einerlei Electricität besitzen, und dass die Verdunstung in Stickgas rascher als in Sauerstoffgas vor sich geht. Das Ozon wird auch in Sauerstoffgas gebildet, wenn man dasselbe verdünnt, und

1) Poggend. Ann. LXXV, 367.

dieses soll davon herrühren, dass der Phosphor dann rascher abdunstet.

In einem Aufsatz über die Eigenschaften des Ozons gibt Osann[1]) an, dass wenn man Lösungen von Baryt, Kali, Kalk und Talk, so wie auch von Gyps, salpetersaurem Kalk, salpetersaurem Baryt, chromsaurem Kali, schwefelsaurem Manganoxyd, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Zinnoxydul, Quecksilberoxydul und essigsaurem Manganoxydul in Wasser auf elektrolytischem Wege zersetzt, ein Knallgas erhalten wird, welches nicht nach Ozon riecht. Dagegen entsteht der Geruch nach Ozon, wenn man die Lösungen von schwefelsaurem Kali und Zinkoxyd auf dieselbe Weise zersetzt.

In einer anderen Abhandlung gibt Schönbein[2]) an, dass die dunkelbraune Farbe, welche entsteht, wenn man ein mit der Lösung von einem Manganoxydulsalz beschriebenes Papier der Einwirkung einer Ozon-haltigen Luft aussetzt, keinen langen Bestand hat, weil sie in der Luft von selbst allmälig wieder ausbleicht.

Absolutes Gewicht der atmosphärischen Luft.

Das Gewicht von 1 Liter atmosphärischer Luft bei 0° und bei 760mm Barometerhöhe, welches früher von Biot und Arago = 1,299541 Grm. gefunden worden war, ist jetzt aufs Neue genauer von Regnault[3]) geprüft worden, welcher es = 1,293187 Grm. fand. Legt man nun diese Bestimmung, so wie auch die neueren von Regnault gemachten Bestimmungen der specifischen Gewichte von anderen Gasen einer sichereren Berechnung der absoluten Gewichte

1) Poggend. Ann. LXXV, 386.
2) Das. S. 366.
3) Das. LXXIV, 202.

für die letzteren zu Grunde, so zeigt es sich, dass 1 Liter Stickgas 1,256167, 1 Liter Sauerstoffgas 1,429802, 1 Liter Wasserstoffgas 0,089578 und 1 Liter Kohlensäuregas 1,977414 Grm. wiegt.

Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.

Nachdem Doyere[1]) angegeben hatte, dass die procentische Zusammensetzung der atmosphärischen Luft sehr veränderlich sey, und dass Unterschiede darin stattfinden könnten, welche bis zu 1 Procent im Gehalt an Sauerstoffgas hinaufsteigen können, hat Regnault[2]) die Unzulänglichkeit der Beweise gezeigt, welche Doyere dafür anführt, und dargelegt, dass die grösste Verschiedenheit in der procentischen Zusammensetzung der Luft, vom 24 December 1847 an bis Ende Januar 1848, nach seinen gemeinschaftlich mit Reiset ausgeführten Versuchen nicht grösser ist, als dass sie zwischen 20,900 und 20,988 Procent Sauerstoff variirte. Regnault und Reiset haben ausserdem eine Luft untersucht, welche stets an ein und demselben Orte aufgesammelt worden war, um dadurch über die Zuverlässigkeit der von ihnen angewandten Methode sicher zu werden. Dabei haben sie dargethan, dass die von ihnen ausgeführten Versuche den höchsten Grad von Sicherheit gewähren.

Luft in grossen Städten.

Smith[3]) hat die Natur der Luft in grossen Städten und an solchen Orten untersucht, wo viele Menschen gleichzeitig versammelt sind, und er hat gefunden, dass wenn man diese Luft über Wasser aufsammelt, in dem Wasser nachher sowohl Schwefelsäure als auch Chlor entdeckt werden kann, so wie auch ein dem Albumin verwandter Körper. Smith geht dabei auch die Einmengungen durch, welche

1) Compt. rend. XXV, 928. XXVI, 193.
2) Das. XXVI, 156 und 233.
3) L'Instit. 1848, S. 378.

durch Fäulniss, Verbrennung u. s. w. von Stoffen in die Luft gelangen können, wobei er zuletzt zu der Erklärung geführt wird, dass die Verunreinigung der Luft an den Orten, wo viele Menschen versammelt sind, hauptsächlich von einem organischen Körper, aber nicht von Kohlensäure, herrührt, dass alles Wasser in grossen Städten einen organischen Körper enthält, welcher die Bildung von Salpetersäure-Verbindungen, die darin vorkommen, bedingt, und dass man am besten ein Wasser anwenden muss, welches frisch ist und sogleich nachdem man es filtrirt hat.

Gehalt an Ammoniak in der atmosphärischen Luft.

Kemp[1]) hat den Gehalt an Ammoniak in der atmosphärischen Luft auf die Weise zu bestimmen gesucht, dass er dieselbe durch eine Lösung von Sublimat streichen liess. Es entstand dadurch ein Niederschlag von $HgCl + 2\dot{H}g + HgNH^2$, welcher nach dem Erhitzen der Flüssigkeit gesammelt und dann gewogen wurde, um dann den Gehalt an Ammoniak daraus zu berechnen. Als er dazu die Luft 300 Fuss über dem irländischen Meere anwandte, bekam er zuweilen einen grösseren und zuweilen einen geringeren Niederschlag, und bei einem Versuche am 1. Juli, indem er 24840 englische Cubiczoll von der Luft durch die Lösung von Sublimat hindurchstreichen liess, bekam er in dieser einen Niederschlag, welcher 1,8 Milligrammen Ammoniak entsprach.

Flüssiges Stickoxydul.

Dumas[2]) hat mittelst des Condensations-Apparats von Natterer flüssiges Stickoxydul dargestellt und die Eigenschaften desselben im flüssigen Zustande genauer studirt. Das Stickoxydulgas dazu bereitete er aus salpetersaurem Ammoniumoxyd, und es wurde

1) Chemic. Gazett. p. 99. — Archiv der Pharm. LIV, 319.
2) Journ. de Pharm. XIV, 411. Compt. rend. XXVII, 463.

dann vor der Condensation völlig ausgetrocknet. Wird ein Hahn an dem Reservoir geöffnet, worin das condensirte flüssige Stickoxydul aufbewahrt wird, so nimmt ein Theil des ausströmenden Gases feste Form an, während der Rest flüssig bleibt. Der feste Theil sieht wie Schnee aus, schmilzt dann bald und verflüchtigt sich. Legt man ihn auf die Haut, so bewirkt er darauf ein starkes Brennen.

Der flüssige, im Volum weit reichlichere Theil kann in einer Masse von 50 — 60 Grammen $\frac{1}{4}$ Stunde lang in freier Luft aufbewahrt werden, ohne dass er sich verflüchtigt. Er ist farblos, dünnflüssig und vollkommen durchsichtig. Auf die Haut getropft bewirkt er ein heftiges Brennen. Taucht man Metalle hinein, so entsteht ein ähnliches Zischen, wie wenn man ein glühendes Eisen in Wasser sticht. Quecksilber wird dadurch bald fest und es bildet dann eine harte, spröde, weisse, silberähnliche Masse. Kalium schwimmt darauf und wird dadurch nicht angegriffen. Kohle, Schwefel, Phosphor und Jod verhalten sich eben so. Angezündete Kohle verbrennt mit Heftigkeit. Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure erstarren sogleich. Aether und Alkohol können damit vermischt werden, ohne dass sie erstarren. Wasser verwandelt sich, wenn man es damit in Berührung bringt, sogleich in Eis, wobei jedoch das Stickoxydul so rasch abdunstet, dass eine wirkliche Explosion dabei stattzufinden scheint.

Schwefel.

Bekanntlich hat man bisher angenommen, dass der bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff auskrystallisirte Schwefel immer die Form des natürlichen Schwefels zeige. Pasteur [1])

1) Compt. rend. XXVI, 48.

gibt dagegen an, dass er bei der freiwilligen Verdunstung einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff den Schwefel in seinen beiden Krystallisationsformen erhalten habe.

Delville[1]) glaubt, dass die Ursache, weshalb der Schwefel aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in seiner natürlichen Form krystallisirt, mit dem Vorhandenseyn von etwas weichem Schwefel in der Lösung im Zusammenhange stehe, und dass auch davon die rothe Farbe herrühre. Ausserdem führt er an, dass 100 Theile Schwefelkohlenstoff 35 Theile Schwefel bei + 12° auflösen. Der rhombische Schwefel löst sich dabei ohne Rückstand auf, aber der monoklinometrische lässt bis zu 3 Procent ungelöst zurück in Gestalt eines weissen, leichten Rückstandes. Rasch erkalteter Schwefel lässt dagegen einen Rückstand von 11 bis 35 Procent zurück.

Schrötter[2]) gibt an, dass der amorphe Schwefel in Schwefelkohlenstoff unauflöslich ist, und er bereitet einen an der amorphen Modification reichen Schwefel dadurch, dass er ihn 68 Stunden lang bei + 360° geschmolzen erhält und dann rasch abkühlt.

Specifisches Gewicht der Schwefelsäure.

Bineau[3]) hat die Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser untersucht und die von ihm gefundenen specifischen Gewichte für das mit verschiedenen Wasser-Quantitäten verdünnte einatomige Schwefelsäurehydrat tabellarisch zusammengestellt. Durch Concentration einer verdünnten Schwefelsäure konnte er keine Säure mit 1 Atom Wasser erhalten, sondern das Product enthielt immer 1 Procent Wasser mehr, als

1) Compt. rend. XXVI, 117.
2) Wien. Acad. Ber. S. 200.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 337.

der chemischen Formel entspricht. Er fand ferner, dass das Maximum von Contraction, wenn man Schwefelsäurehydrat $= \dot{H}\dddot{S}$ und Wasser vermischt, nicht stattfindet, wenn das Gemisch der Formel $\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ oder $\dot{H}^3\dddot{S}$ entspricht, wie man bisher vermuthet hat, und er zweifelt daran, dass diese Contraction mit einer bestimmten chemischen Verbindung zusammentrifft. Meiner Ansicht nach müssen jedoch diese Versuche noch einmal von einem Anderen wiederholt werden, ehe man diesen Schluss als sicher begründet ansehen kann.

Verhalten der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff.

Stein[1]) hat die Beobachtung gemacht, dass concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird, wenn man Schwefelwasserstoffgas hineinleitet. Wird sie dagegen mit 4 Theilen Wasser verdünnt, so wird sie nicht eher zersetzt, als bis man sie bis zur Siedhitze des Wassers erwärmt.

Tri-Tetra- und Pentathionsäure.

Die in neuerer Zeit entdeckten Polythionsäuren, unter welchem Namen ich alle die Säuren des Schwefels zusammenfasse, welche mehr als 1 Atom Schwefel enthalten, sind von Fordos und Gelis[2]) sowie auch Kessler[3]) genauer studirt worden. Die ersten Chemiker haben sich hauptsächlich mit dem Verhalten des Chlorschwefels gegen wasserhaltige schweflige Säure beschäftigt, und sie scheinen dadurch die Oberflächlichkeit der nach Plessy im vorigen Jahresberichte, S. 24, mitgetheilten Angaben über die Existenz der Säuren $= S^5O^6$ und S^6O^7 vollkommen dargelegt zu haben, welche Säuren daher also noch in

---

1) Archiv der Pharm. LIV, 321.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 66.
3) Poggend. Ann. LXXIV, 249.

der Wissenschaft als höchst problematische Verbindungen angesehen werden müssen.

Eine Lösung von 150 Grammen Schwefelchlorid in 1500 Grammen von einem mit schwefligsaurem Gas gesättigten Wasser wurde mit kohlensaurem Bleioxyd vollkommen gesättigt und dabei ausgefälltes schwefelsaures Bleioxyd und Chlorblei abfiltrirt. Aus der Lösung wurde das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelsäure ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt und nachgewaschen, die Flüssigkeit verdunstet und mit Alkohol vermischt, welcher noch Chlorblei abschied, das wiederum abfiltrirt wurde. Das Bleioxyd wurde darauf mit Baryt ausgefällt, und das gebildete Barytsalz mehreren Prüfungen unterworfen. Je nachdem die hier angegebenen Operationen rascher oder langsamer ausgeführt werden, erhält man beim Ausfällen des Barytsalzes aus seiner Lösung durch Alkohol geringe Verschiedenheiten, wenn die Fällung fractionirt wird und man die der Reihe nach ausgefällten Portionen sammelt und untersucht, und diese Verschiedenheiten deuten darauf hin, dass der Niederschlag theils $\dot{B}aS^4O^5 + 2\dot{H}$ und theils $\dot{B}aS^5O^5$ ist. Fordos und Gelis vermuthen, dass die in dem zuletzt angeführten Salze enthaltene Säure eine isomerische Modification von Wackenroder's Pentathionsäure sey; inzwischen geben sie keine genügende Beweise an, welche diese Vermuthung hinreichend unterstützen.

Aus ihren Versuchen ziehen sie den Schluss, dass bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf wasserhaltige schweflige Säure zuerst Pentathionsäure gebildet werde, und dass Tetrathionsäure und Trithionsäure aus der darauf folgenden Verwandlung der Pentathionsäure hervorgingen.

Die Producte der Einwirkung von Schwefelchlorür auf wasserhaltige schweflige Säure scheinen nach Fordos und Gelis dieselben zu seyn, wie wenn man Schwefelchlorid auf dieselbe Weise behandelt.

Kessler gibt an, dass man keine Trithionsäure erhalten könne, wenn man ihre Lösung selbst bei der Temperatur von eiskaltem Wasser verdunstet, weil sie dabei in Schwefelsäure und schweflige Säure verwandelt werde.

Trithionsaures Kali wird leicht erhalten, wenn man schwefligsaures Gas in eine Lösung von dithionigsaurem Kali oder von Schwefelkalium leitet. In dem letzteren Falle bildet sich nämlich dithionigsaures und darauf trithionsaures Kali.

Trithionsaures Natron konnte nicht durch Zersetzung des Kalisalzes mit saurem weinsaurem Natron dargestellt werden, weil es sich beim Verdunsten seiner von abgeschiedenem Weinstein abfiltrirten Lösung zersetzt, so dass dann zuerst schwefelsaures Natron daraus anschiesst und darauf dithionigsaures Natron, ohne dass ein anderes Salz gebildet worden zu seyn scheint.

Trithionsaure Baryterde wird erhalten, wenn man die Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt und die Flüssigkeit dann mit Alkohol versetzt, wodurch sie sich in glänzenden Blättern niederschlägt. Bei einer theilweisen Analyse fand Kessler dieses Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
$\dot{B}a$	47,87	41,96
S^3	26,22	26,28
O^5	—	21,90
$2\dot{H}$	—	9,86,

wonach er die Formel $\dot{B}aS^3O^5 + 2\dot{H}$ dafür aufstellt.

In Bezug auf Baumann's Angabe, nach welcher die trithionsauren Salze durch Digestion der dithionsauren Salze mit Schwefel bereitet werden sollen, bemerkt Kessler, dass dieses Verfahren nicht brauchbar sey und dass auch Baumann selbst keine bindende Beweise für seine Angabe anführt.

Die *Tetrathionsäure* bereitet Kessler durch Zersetzung des Bleioxydsalzes derselben mit Schwefelsäure (nicht mit Schwefelwasserstoff, indem dabei auch Trithionsäure gebildet wird), worauf die Flüssigkeit ziemlich concentrirt werden kann, ohne dass sie sich zersetzt.

Tetrathionsaures Kali wird erhalten, wenn man Jod in kleinen Portionen nach einander zu einer concentrirten Lösung von völlig reinem dithionigsaurem Kali setzt, wobei sich das Salz allmälig daraus abscheidet, während Jodkalium in der Lösung zurückbleibt, und was sich davon mit abscheidet, kann durch Alkohol ausgezogen werden. Das Salz wird dann gereinigt, indem man es in warmem Wasser auflöst, den abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und Alkohol bis zur anfangenden Fällung zusetzt. Beim Erkalten schiesst dann das Salz rein und in grossen Krystallen an, während trithionsaures Kali in der Lösung zurückbleibt. Setzt man Tetrathionsäure im Ueberschuss zu einer Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol, so schlägt sich das Salz in feinkörnigem Zustande nieder. Das trockne Salz kann aufbewahrt werden, ohne dass es eine Zersetzung erleidet.

Tetrathionsaures Natron wird erhalten, wenn man Kupferchlorid so lange zu dithionigsaurem Natron setzt, als sich dabei noch Kupferchlorür abscheidet, und dann Alkohol in reichlicher Menge zusetzt, wodurch das Salz krystallinisch niedergeschlagen wird.

Durch Zersetzung von tetrathionsaurem Bleioxyd mit schwefelsaurem Natron, oder durch Vermischung von kohlensaurem Natron mit der Tetrathionsäure erhält man dieses Salz nicht, sondern nur ein Gemisch von Schwefel, schwefelsaurem und dithionsaurem Natron.

Tetrathionsaure Baryterde wird in grossen tafelförmigen Krystallen erhalten, wenn man eine Lösung der Tetrathionsäure von bekanntem Säure-Gehalt mit 1 Atomgewicht essigsaurem Baryt und darauf mit Alkohol vermischt.

Tetrathionsaure Strontianerde, $\dot{Sr}S^4O^5$, wird eben so, wie das Barytsalz erhalten. Sie ist jedoch etwas auflöslicher in wasserhaltigem Alkohol. Beim Verdunsten ihrer concentrirten Lösung in Wasser schiesst das Salz in dünnen Prismen an. Es wird jedoch dabei grösstentheils zersetzt. Es wurde auf den Gehalt an Strontian analysirt.

Tetrathionsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}S^4O^5 + \dot{H}$, wird am besten erhalten, wenn man die Lösung von 3 Theilen essigsaurem Bleioxyd (salpetersaures Bleioxyd darf nicht angewandt werden) zu einer Lösung von 2 Theilen dithionigsaurem Natron setzt, indem beide Lösungen warm und verdünnt angewandt werden. Der entstandene Niederschlag wird vollkommen ausgewaschen und noch breiförmig mit 1 Theil Jod vermischt. Nach einigen Tagen hat sich dann das Ganze in ein Gemisch von Jodblei und tetrathionsaurem Bleioxyd verwandelt. Die Lösung des letzteren wird von dem ersteren abfiltrirt und mit Alkohol vermischt, wodurch das Salz in Gestalt von glänzenden Blättern abgeschieden wird. Das Salz wird zersetzt, wenn man die Lösung desselben verdunstet. Es wurde auf den Gehalt an Bleioxyd analysirt.

Tetrathionsaures Nickeloxyd wird in Gestalt einer krystallinischen und sehr zerfliesslichen Masse erhalten, wenn man schwefelsaures Nickeloxyd mit einer Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd zersetzt. Die Lösung zersetzt sich nicht beim Verdunsten im luftleeren Raume.

Tetrathionsaures Cadmiumoxyd verhält sich auf dieselbe Weise.

Tetrathionsaures Kupferoxyd kann nicht in fester Form erhalten werden, denn beim Verdunsten seiner Lösung im luftleeren Raume scheidet sich eine bedeutende Menge von einem braunen Körper in glänzenden Schuppen ab, während Schwefelsäure und schwefelsaures Kupferoxyd in der Lösung zurückbleiben.

Die *Pentathionsäure* bereitet Kessler nach Wackenroder's Methode, jedoch mit dem Unterschiede, dass er das Wasser, welches von Anfang an zur Bereitung angewandt wird, mehrere Male nach einander mit schwefliger Saure und mit Schwefelwasserstoff sättigt. Die Lösung wird darauf zuerst im Wasserbade bis zu einem specifischen Gewicht von 1,25 und darauf im luftleeren Raume bis zu 1,6 specifischen Gewicht verdunstet. Diese Säure wird auch erhalten, wenn man dithionigsaures Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Da sie in dem letzteren Falle dadurch gebildet wird, dass dithionige Säure frei und in Schwefel und schweflige Säure zersetzt wird, so glaubt Kessler, dass sie auch wird gebildet werden können, wenn man schwefligsaure Baryterde durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Pentathionsaures Kali wird aus der nach einer dieser beiden Methoden dargestellten Säure bereitet. Kessler hat es analysirt und nach der Formel $\dot{K}S^4O^5$ zusammengesetzt gefunden.

Pentathionsaure Baryterde wird auf die Weise bereitet, dass man essigsauren Baryt mit der Lösung der Säure in Wasser vermischt, welche letztere bis zu einem specifischen Gewicht von 1,47 concentrirt worden ist, und dann Alkohol zusetzt, welcher das Salz niederschlägt. Es wurde auf den Gehalt an Baryt und Schwefel analysirt, deren Quantitäten mit der Formel $\dot{B}a^2S^9O^{10} + 7\dot{H}$ übereinstimmte, wodurch (mit Ausnahme des Wassergehalts, welcher vielleicht theilweise von Alkohol ausgemacht werden kann, da er sowohl von Kessler als auch von Ludwig aus dem Verlust der Analyse berechnet wurde) die von Ludwig gemachte Beobachtung, welche im vorigen Jahresberichte, S. 21, mitgetheilt wurde, bestätigt wird, nach welcher diese Säure bei ihrer Vereinigung mit Basen zum Theil leicht in Tetrathionsäure zersetzt wird.

Reactionen derselben.

Fordos und Gelis haben ebenfalls den pentathionsauren Baryt untersucht, welcher aus der Säure erhalten wird, die sich bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf wasserhaltige schweflige Säure bildet, und sie geben an, dass dieses Salz leicht in deutlichen Nadeln krystallisirt, die jedoch kleiner, leichter löslich und veränderlicher sind, wie die von dem tetrathionsauren Salze. Das Salz verwandelt sich nach diesen Chemikern durch Chlor und chlorigsaure Salze in schwefelsaures Salz, aber nicht durch übermangansaures Kali, wofern nicht ein grosser Ueberschuss von Säure vorhanden ist. Es absorbirt nicht Jod, wodurch aber das dithionsaure Salz in tetrathionsaures verwandelt wird.

Da die chemischen Reactionen der Polythionsäuren bis jetzt nur flüchtig studirt und sie auch nicht

mit einander verglichen worden waren, so hat Kessler sie vergleichenden Prüfungen unterworfen, wobei es sich zeigte, dass diese Säuren eigenthümliche Charactere besitzen, selbst wenn sie mit einander gemengt vorkommen, und dass folglich die Tetrathionsäure nicht, wie es einmal hypothetisch aufgestellt worden ist, erhalten werden kann, wenn man Trithionsäure und Pentathionsäure in gehörigen Portionen mit einander vermischt.

Freie Trithionsäure und trithionsaures Kali werden beim Kochen zersetzt in Schwefel, schweflige Säure und in schwefelsaures Kali, und diese Zersetzung wird durch einen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beschleunigt. Schwefelwasserstoff wird nicht dabei entwickelt. Vermischt man aber das trockne Salz mit concentrirter Salzsäure, so entwickelt sich doch so viel davon, dass ein mit essigsaurem Bleioxyd getränktes Papier dadurch geschwärzt wird. Die Lösungen von tetrathionsaurem Kali oder von der freien Säure widerstehen dagegen der Zersetzung beim Kochen; setzt man aber Salzsäure hinzu, so entwickeln sie doch auch ein wenig Schwefelwasserstoff. Die Pentathionsäure verhält sich eben so. Die beiden letzteren Säuren entwickeln erst schweflige Säure, wenn sie sehr concentrirt worden sind. Trithionsaures und tetrathionsaures Kali vertragen eine Temperatur von + 125°, ohne zersetzt zu werden, aber bei + 130° geben sie Schwefel und schweflige Säure.

Wird die Trithionsäure oder das Kalisalz derselben gekocht, so bekommt man dithionigsaures und schwefelsaures Kali. Nach beendigtem Kochen erhält man mit essigsaurem Bleioxyd keinen schwarzen Niederschlag, was aber stattfindet, wenn man die anderen Säuren auf dieselbe Weise behandelt.

Erhitzt man die Trithionsäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird sie zersetzt, indem sich Schwefelkupfer bildet, was bei den anderen Säuren nach anhaltendem Kochen stattfindet.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit der Trithionsäure einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber, während die anderen Säuren damit gelbe Niederschläge bilden, die sich erst beim Kochen langsam schwärzen.

Quecksilberchlorid fällt die Trithionsäure mit weisser und die anderen Säuren mit gelber Farbe. Diese Niederschläge sind Verbindungen von HgS mit HgCl. Plessy's Angabe, nach welcher die Trithionsäure mit HgCl einen blauen und die Tetrathionsäure gar keinen Niederschlag bilde, hat Kessler nicht bestätigen können.

Cyanquecksilber gibt mit allen Polythionsäuren gelbe Niederschläge, die sich von selbst allmälig in der Kälte schwärzen, was in der Siedhitze sogleich stattfindet. Neutrale tetrathionsaure Salze geben jedoch erst nach einigen Tagen einen Niederschlag.

Uebersättigt man in der Kälte die Trithionsäure oder Tetrathionsäure mit Ammoniak, und setzt man dann eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd oder von Cyanquecksilber hinzu, so verändern sie sich nicht. Behandelt man die Pentathionsäure auf dieselbe Weise, so entsteht eine braune Färbung, die allmälig dunkler wird, und zuletzt setzt sich Schwefelsilber oder Schwefelquecksilber ab.

Sucht man auf diese Reactions-Verhältnisse gestützt nach dualistischen Ansichten die Paarlinge aufzustellen, woraus die Polythionsäuren des Schwefels zusammengesetzt sind, so stösst man, wie es scheinen will, unwillkürlich auf die Frage, ob nicht Wasserstoff

darin enthalten seyn könnte: Existirt ein solcher Gehalt an Wasserstoff darin, so kann auch Schwefelwasserstoff als solcher mit einem oder mit einigen Oxydationsgraden des Schwefels, welche für sich existiren, gepaart seyn. So lange in den hier in Rede stehenden Säuren ein solcher Gehalt an Wasserstoff nicht mit aller Sorgfalt erforscht und dabei derselbe entweder gefunden oder als abwesend erkannt worden ist, muss immer vermuthet werden können, dass diese Säuren zur Erklärung ihrer Verbindungen mit Basen also mit Grund einer bis jetzt noch nicht erforschten Verbindungsweise angehören, welche wir in einigen Fällen beobachtet haben, und wofür ich als Beispiel das Kalisalz anführen will, welches von Cloëz und Bouquet[1]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von zweifach-arseniksaurem Kali dargestellt worden ist.

Schweflige Säure mit Wasser.

Die Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser ist Gegenstand einiger Untersuchungen von Pierre[2]) und von Döpping[3]) gewesen. Die von de la Rive zuerst bemerkte feste Verbindung von diesen beiden Körpern haben wir in Folge einer von demselben ausgeführten unvollständigen Analyse bis jetzt als der Formel $\ddot{S} + 14\dot{H}$ entsprechend angesehen. Pierre bereitete diese Verbindung auf die Weise, dass er gleichzeitig schwefligsaures Gas und Wasserdampf in ein Gefäss leitete, welches bis zu — 6° bis — 8° abgekühlt worden war, und er bekam dadurch eine reichliche Menge von durchsichtigen Krystallen, welche im Ansehen dem Salpeter sehr ähnlich waren

1) Berzelius' Jahresb. 1846, S. 255.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 416.
3) Journ. für pract. Chemie XLIV, 255.

und welche 24,2 Procent schweflige Säure und 75,8 Procent Wasser enthielten. Da sie zu Eis erstarrtes Wasser mechanisch eingeschlossen enthalten konnten, so wurden sie auf die Weise gereinigt, dass er sie mehrere Male umschmolz und von Neuem bei 0° anschiessen liess, und zwar in einer mit schwefligsaurem Gas erfüllten Atmosphäre. Dadurch erhielt er zuletzt Krystalle, welche aus 27,93 Procent schwefliger Säure und 72,07 Procent Wasser bestanden, welches Resultat der Formel $\ddot{S} + 9\dot{H}$ entspricht. Diese Krystalle sind in ihrem doppelten Gewicht Wasser auflöslich, specifisch schwerer als dieses, und sie können ziemlich lange in der Luft aufbewahrt werden, ohne dass sie Sauerstoff daraus absorbiren, was dagegen so leicht stattfindet, wenn die schweflige Säure sich in Wasser aufgelöst befindet. Sie schmelzen bei + 4° und bei + 20° bis + 25° werden sie mit Heftigkeit zersetzt, indem sie viel schweflige Säure abgeben. Alkohol löst sie in geringerer Menge auf als Wasser. Pierre hat ferner gefunden, dass wasserfreie schweflige Säure bei gewöhnlichem Luftdruck und bei — 10° nicht viel Wasser aufnimmt, und schüttelt man sie bei + 10 — 12° mit Wasser, so nimmt dieses nicht mehr als 0,005 seines Gewichts auf.

Döpping hat die feste Verbindung von schwefliger Säure und Wasser ziemlich auf dieselbe Weise dargestellt, aber er hat sie nicht gereinigt, weshalb er sie nicht eben so reich an schwefliger Säure bekam. Die von ihm analysirte Verbindung schmolz bei — 1 bis 2°; aber er vermuthet, dass noch eine andere Verbindung existirt, welche bei — 6 bis 7° auskrystallisirt, nachdem daraus die erstere angeschossen ist.

Neue Modification des Phosphors.

Der rothe Zustand, welchen man öfter beim Phosphor angetroffen hat, und von dem einige Chemiker glaubten, dass er von gebildetem Phosphoroxyd herrühre, während Berzelius der Ansicht war, dass er von einer eigenthümlichen allotropischen Modification des Phosphors ausgemacht werde, ist Gegenstand schöner Versuche von Schrötter[1]) gewesen, durch welche er Berzelius' Erklärung als die wahre erkannt hat. Anfänglich bereitete Schrötter diese Modification des Phosphors durch Einwirkung des Lichts, wobei er fand, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur selbst in den trocknen Gasen von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff gebildet wird. Nachher fand er, dass der Einfluss des Lichts für die Bildung derselben nicht nothwendig ist, sondern dass sie auch durch die Mitwirkung von Wärme hervorgebracht werden kann, und dass die Bildung schon bei + 226° beginnt, wiewohl sie am raschesten zwischen + 240 und 250° stattfindet. Schmilzt man den gewöhnlichen Phosphor in dieser Temperatur, so sinkt die neue Modification in dem Maasse, als sie sich bildet, darin zu Boden, und nach 48 bis 60 Stunden lang fortgesetzter Erhitzung hat sich ein ziemlich starker Niederschlag davon gebildet. Setzt man dann nach dem Erkalten 50 bis 60° warmes Wasser hinzu, so schmilzt der noch übrige Phosphor, und man kann daraus auf gewöhnliche Weise corallrothe Phosphorstangen formiren, welche aber hart, spröde und so leicht entzündlich sind, dass sie sich von selbst entzünden, wenn man sie selbst bei einer Temperatur unter 0° abbricht.

Dass der auf diese Weise gebildete rothe Phosphor nichts anderes als eine allotropische Modification des

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 406.

Phosphors ist, hat Schrötter dadurch bewiesen, dass er ihn bis zur Destillation erhitzte, welche bei einer nicht viel höheren Temperatur geschieht, als bei welcher sich der rothe Phosphor bildet, und dass er dann zu dem gewöhnlichen Phosphor reducirt übergeht. Hierbei bemerkte Schrötter, dass aller Phosphor, welcher mehrere Male destillirt worden ist, sich von dem gewöhnlichen dadurch unterscheidet, dass er in einer niedrigeren Temperatur flüssig bleibt, und dass er sich selbst 36 Tage lang flüssig erhalten kann in einer Temperatur, welche zuweilen niedriger als — 5° war. Er erstarrt nicht eher, als bis er von zerstreutem Lichte getroffen wird, wobei er dann zugleich anfängt sich zu färben.

Schrötter fand, dass sich die rothe Modification des Phosphors unter einem niedrigen Barometerdruck langsamer bildet, und er glaubt, dass dieses davon herrühre, dass er in einem solchen Falle früher koche. Er hat auch die Siedepunkte unter einem verschiedenen Drucke beobachtet und sie gefunden, wie die folgende Uebersicht ausweist:

Druck in Millimetern.	Siedepunkt des Phosphors.
120	165°
173	170°
204	180°
266	200°
339	209°
359	218°
393	226°
514	230°.

Schrötter hat gefunden, dass sich der rothe Phosphor von dem gewöhnlichen durch Schwefelkohlenstoff scheiden lässt, indem dieser den letzteren auflöst, aber nicht den ersteren. Hat sich die rothe

Modification zu einem Kuchen angesammelt, so muss dieser vor der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff pulverisirt werden. Nach dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff muss er dann noch auf die Weise gereinigt werden, dass man ihn mit einer kaustischen Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht kocht und zuletzt mit einer sehr verdünnten Salpetersäure behandelt.

Der so erhaltene Phosphor ist nach dem Trocknen vollkommen unkrystallinisch und von rother Farbe, deren Intensität von scharlachroth bis carminroth variirt, zuweilen kann er selbst schwarz erscheinen. Beim Erhitzen unter Wasser wird seine Farbe dunkler, indem sie in Violett übergeht. Bei + 10° ist sein specif. Gewicht = 1,964, während das specif. Gewicht des gewöhnlichen Phosphors bei derselben Temperatur nach Schrötter = 1,840 — 1,826 ist.

Er kann in der Luft aufbewahrt werden, ohne dass er sich verändert, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Petroleum und Phosphorchlorür, aber dagegen löst er sich in geringer Menge in Terpenthinöl und in allen solchen Flüssigkeiten, welche einen höheren Siedepunkt haben. Durch Abkühlen der letzteren kann er jedoch nicht in seiner rothen Modification wieder erhalten werden.

Mit Schwefel vereinigt sich der rothe Phosphor nicht bei + 112°, aber bei + 230° findet eine Vereinigung statt, jedoch ohne Feuer-Erscheinung, und der Schwefel enthält dann nach dem Erkalten nur wenig davon.

Chlor wirkt schon in der Kälte darauf ein und bildet damit die gewöhnlichen Verbindungen, aber es entwickelt sich dabei kein Licht, wenn man ihn nicht damit erwärmt. Beim Zusammenreiben mit chlorsau-

rem Kali detonirt er mit Lichterscheinung, und erhitzt man ihn damit, so entsteht eine wiewohl weniger lebhafte Detonation bei einer Temperatur, in welcher das Salz schmilzt. Setzt man Schwefelsäure zu Wasser, worin der rothe Phosphor aufgeschlämmt ist, so wird dieser angegriffen, aber ohne Lichterscheinung.

Brom greift den rothen Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur an und bildet damit unter Lichterscheinung Bromphosphor. Jod wirkt erst bei Unterstützung von Wärme darauf ein, und es bildet dann damit, wiewohl ohne Lichterscheinung, theils ein orangegelbes Superjodid und theils ein scharlachrothes, weniger flüchtiges und krystallinisches Superjodür.

Kaustisches Kali, besonders in concentrirter Form löst den rothen Phosphor im Sieden unter Entwickelung von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas auf. Der fein zertheilte Phosphor erleidet dabei wiewohl langsam eine Farben-Veränderung, indem er zuerst braun und dann schwarz wird. Vermischt man diesen schwarzen Phosphor mit gewöhnlichen Phosphor, so kann man durch Zusammenschmelzen derselben eben so schwarze Phosphorstangen erhalten, wie die, welche durch rasches Abkühlen von gewöhnlichem Phosphor nach Thenard's Methode erhalten werden.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst im Sieden darauf ein und zwar unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure oxydirt ihn, aber reibt man ihn mit Salpeter zusammen, so wirkt dieser erst in der Wärme darauf ein, das Gemisch entzündet sich dann, aber ohne Explosion.

Eine Lösung von Chromsäure in Wasser wirkt selbst concentrirt und in der Wärme nicht darauf ein. Reibt man feste Chromsäure damit zusammen, so oxy-

dirt er sich mit Feuer-Phänomen, aber ohne Explosion. Erhitzt man das Gemisch von beiden, so ist die Einwirkung bedeutend gewaltsamer. Reibt man trocknes saures chromsaures Kali mit rothem Phosphor zusammen, so findet eine Verbrennung statt, aber ohne Explosion, wiewohl diese damit in der Wärme stattfindet. Der rothe Phosphor wird nicht von einer Lösung des sauren chromsauren Kali's angegriffen, selbst wenn man ein wenig Schwefelsäure hinzufügt; erhitzt man aber ein solches Gemisch, zu welchem rother und gewöhnlicher Phosphor angewandt worden ist, so wird der letztere auf Kosten der Chromsäure aufgelöst, während der rothe Phosphor in einem sehr fein zertheilten Zustande ungelöst zurückbleibt. Diese Methode kann also in vielen Fällen zur Reinigung des rothen Phosphors angewandt werden.

Der rothe Phosphor entzündet sich beim Zusammenreiben mit Mangansuperoxyd nicht, aber dieses geschieht beim Erwärmen, wiewohl ohne Explosion.

Wird rother Phosphor mit Bleioxyd zusammen gerieben oder erhitzt, so entzündet er sich mit schwacher Decrepitation. Braunes Bleisuperoxyd entzündet denselben beim Zusammenreiben, so dass er mit Flamme verbrennt, und beim Erwärmen damit findet eine gewaltsame Detonation statt.

Silberoxyd entzündet ihn beim Erhitzen ohne Explosion.

Kupferoxyd wirkt beim Zusammenreiben nicht darauf ein, aber in der Wärme verbrennt er damit, jedoch ohne Detonation.

Quecksilberoxyd oxydirt ihn in der Kälte langsam.

Mit Zucker und anderen organischen Stoffen kann er zusammen gerieben werden, ohne dass er sich verändert.

Der rothe Phosphor fällt kein Metall aus seiner Auflösung.

Schrötter glaubt, dass viele von den Praeparaten, welche bisher für Phosphoroxyd gehalten worden sind, nur von dieser Modification des Phosphors ausgemacht worden sind, und dasselbe glaubt er auch von dem Körper, welcher bisher als Phosphorkohlenstoff betrachtet worden ist.

Hat der Phosphor einen Geruch?

Schönbein[1]) hat die Frage: ob der Phosphor einen Geruch besitze? einer genaueren Prüfung unterworfen. Da der Phosphor keinen Geruch zeigt, wenn man ihn in einer Sauerstoff-freien Atmosphäre hat abdunsten lassen, so zieht er daraus den Schluss, dass dem Phosphor ein Geruch mangelt, und dass der Geruch, welchen man von ihm bis jetzt anzunehmen geglaubt hat, davon herrühre, dass sich bei den Versuchen, die man darüber angestellt habe, ausser anderen Oxydationsproducten auch das mit einem starken Geruch ausgestattete Ozon gebildet hätte.

Im Zusammenhang mit dem Phosphor hat Schönbein auch das Arsenik untersucht, welchen er in dieser Hinsicht auch dem Phosphor sehr ähnlich fand. Er fand, dass das Arsenik nur dann riecht, wenn es Gelegenheit hat, sich zu oxydiren, und dass es, gleichwie der Phosphor, die Eigenschaft besitzt, in einer niedrigen Temperatur zu leuchten, wiewohl dieses Leuchten, welches durch eine langsame Oxydation bedingt ist, beim Arsenik erst in der Temperatur des siedenden Wassers beginnt.

Andere Eigenschaften des Phosphors.

Dessains[2]) hat ebenfalls einige Versuche mit Phosphor angestellt und dabei gefunden, dass die Er-

1) Poggend. Ann. LXXV, 377.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 43.

starrungs-Temperatur desselben + 44,°2 ist (unter gewissen Umständen kann er sich jedoch noch bei + 22° flüssig erhalten), dass die specifische Wärme des Phosphors zwischen 0° und + 100°, also sowohl im flüssigen als auch festen Zustande gleich und zwar = 0,2 ist, und dass er eine latente Wärme von 5°,4 hat.

Kohlenstoff. Schönbein[1]) hat einige Reactions-Versuche über das Verhalten der Kohle zu Chlor, Brom, Jod, Chlorkalk und sogenannter Untersalpetersäure angestellt, woraus sich aber kein Auszug machen lässt. Da er zu beabsichtigen scheint, diese Untersuchung ausführlicher zu verfolgen, so dürfte ich in Zukunft wohl Gelegenheit erhalten, darauf wieder zurückzukommen.

Oxalsäure. L. Thompson[2]) hat das Verhalten bei der Bildung der Oxalsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker genauer untersucht. Es fand es dabei sehr vortheilhaft, eine Salpetersäure von 1,245 specifischem Gewicht dazu anzuwenden, und auf 100 Theile trocknen Zucker 656½ Theil davon zu nehmen. Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Zucker lässt man am zweckmässigsten bei + 51° vor sich gehen, und man erhält dann 104¼ Theil krystallisirter Oxalsäure, während 77 Theile Kohlensäure entwickelt werden. Ist die Salpetersäure stärker, so entwickelt sich auch Formylsäure. Da die Kohlensäure und Oxalsäure gleiche Quantitäten Sauerstoff enthalten, so erklärt er den Process ihrer Bildung auf folgende Weise:

$C^{12}H^{11}O^{11} + 7\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = 3(\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{C}} + 3\dot{\bar{H}}) + 2\dot{\bar{H}} + 7\ddot{N} + 6\ddot{C}$,

welches Verhältniss auch nahe zu mit den Proportionen Zucker, Salpetersäure und Schwefelsäure über-

1) Poggend. Ann. LXXIII, 326.

2) Buchn. Repert. I, 383.

einstimmt, die man in Fabriken zur Bereitung der Oxalsäure anwendet. Inzwischen entspricht diese Erklärung des Processes nur dem Endresultat, weil es hauptsächlich das Stickoxyd ist mit einer nur geringen Einmengung von Kohlensäure, welches im Anfange der Operation entwickelt wird.

Reaction auf Cyanwasserstoffsäure.

Taylor[1]) gibt an, dass man zur Entdeckung der geringsten Quantitäten von Cyanwasserstoffsäure in medicolegalen Fällen am zweckmässigsten auf folgende Weise verfährt: Der Gegenstand, welcher auf Cyanwasserstoffsäure untersucht werden soll, wird auf ein Uhrglas gelegt, dasselbe mit einem ähnlichen Uhrglas bedeckt, auf welches ein Tropfen Schwefelammonium gebracht worden ist. Nach einigen Minuten nimmt man das obere Uhrglas ab, verdunstet den darauf befindlichen Tropfen bis zur Trockne und setzt ein wenig Eisenchlorid hinzu, wo denn in Folge des gebildeten Schwefelcyans eine blutrothe Färbung entsteht.

Schwefelkohlenstoff.

Chandelon[1]) hat einen eigenen Apparat beschrieben, um den in den letzteren Zeiten immer mehr angewandten Schwefelkohlenstoff im Grossen darzustellen. Der Apparat besteht aus einem Cylinder von Gusseisen von 30 Centimeter Durchmesser und 70 Centimeter Höhe, welcher unten seitwärts mit einem Rohr versehen ist, welches 5 Centimeter inneren Durchmesser und 28 Centimeter Höhe hat, und welches mit einem wohl eingeschliffenen Stöpfel verschlossen werden kann. Auf den oberen Hals des Cylinders ist ein kleiner Helm eingerieben, welcher wohl schliesst, und welcher mit einem Ableitungsrohr von 1m,85 Länge versehen ist. Dieses Rohr steht mit einem aus Zink

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXV, 263.
2) Journ. de Pharm. XIV, 187.

verfertigten Abkühler von 0m,37 Höhe und 0m,35 Durchmesser in Verbindung, unter welchem ein Gefäss mit etwas Wasser gestellt worden ist.

Dieser Cylinder wird mit geglühten Holzkohlen angefüllt, dann bis zum Braunglühen erhitzt und nun Schwefel allmälig durch das Rohr hineingebracht, indem man dieses nach jeder hineingeschobenen Portion wieder verschliesst. Auf diese Weise hat er aus 2 Kilogrammen Kohle und 12 bis 15 Kilogrammen gewöhnlichem Stangenschwefel ungefähr 6 Liter rohen Schwefelkohlenstoff in Zeit von 6 — 7 Stunden dargestellt.

Allotropie des Chlors.

Die zuerst von Draper[1]) bemerkten Verschiedenheiten des Chlors, je nachdem es dem Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen ist oder nicht, haben im Laufe dieses Jahrs neue Erweiterungen erhalten durch einige Untersuchungen von Favre und Silbermann[2]), angestellt um diesen Gegenstand zu erforschen und worüber vorläufige Mittheilungen bekannt gemacht worden sind. Favre und Silbermann haben die Wärmequantitäten bestimmt, welche durch Vereinigung des Chlors, welches dem Einfluss des Sonnenlichts theils ausgesetzt und theils nicht ausgesetzt gewesen war, mit Kali entwickelt werden. Dabei fanden sie, dass das Chlor, welches dem Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt gewesen war, mehr Wärme entwickelt, wie das, welches diesen Einfluss nicht erfahren hatte, nämlich so, dass wenn 1 Gramm des ersteren 478,85 Wärme-Einheiten gab, 1 Gramm des letzteren nur 439,7 Wärme-Einheiten hervorbrachte. Der Unterschied ist also = 39,15. Wird

1) Berzelius' Jahresb. 1845, S. 57, 1846, S. 68 und 1847, S. 136.

2) Compt. rend. XXVII, 362.

die erstere Zahl (478,85) mit dem Aequivalentgewicht des Chlors multiplicirt, so erhält man die Hälfte von der Verbrennungswärme des Wasserstoffs.

Favre und Silbermann haben ferner einige Versuche angestellt, um den Einfluss der verschiedenen Farbenstrahlen im Sonnenspectrum auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff zu bestimmen. Aus diesen Versuchen ziehen sie den Schluss, dass diese Wirkung an verschiedenen Tageszeiten eine ungleiche sey, und dass sie am grössten ist des Morgens bei den Strahlen H, des Mittags bei G und des Nachmittags bei F.

Königswasser.

Gay-Lussac [1]) hat eine schöne Untersuchung über das Königswasser bekannt gemacht. Nachdem er sowohl die älteren darüber angestellten Untersuchungen als auch die danach aufgestellten Resultate kritisch durchgegangen hat, geht er zur Beschreibung seiner eignen Versuche über. Vermischt man 1 Volum Salpetersäure mit 3 Volumen Salzsäure und bringt man das Gemisch in ein Wasserbad, welches allmälig erwärmt wird, so kann nach vorhergehendem Trocknen mit Chlorcalcium durch Abkühlen des entwickelten Gases ein Liquidum condensirt werden, welches bei — 7° siedet, und welches eine dunkle citronengelbe Farbe hat, während dabei gasförmiges Chlor weggeht. Baudrimont, welcher früher dieses Liquidum analysirte, giebt an, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel NO^3Cl^2 ausgedrückt werden könne, und er nennt es Chlorsalpetersäure, weil 2 Aequivalente Chlor darin 2 Atome Sauerstoff substituiren, welche aus der Salpetersäure ausgetreten seyn sollten. Diese Chlor-Substitution gibt jedoch keine Re-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 203.

chenschaft von der Entwickelung von Chlor während der Operation. Gay-Lussac fand, dass dieses Liquidum durch Wasser zersetzt wird in Chlorwasserstoffsäure und in Stickoxyd, und machte von diesem Verhalten eine Anwendung, um dasselbe quantitativ zu analysiren. Bei 2 Versuchen fand er darin 69,45 und 69,55 Proc. Chlor, was der Formel NO^2Cl^2 entspricht, die einen Gehalt von 70,27 Procent Chlor voraussetzt. Diese Verbindung ist so beschaffen, dass sie in Gasform gleiche Volumina von Chlor und Stickoxyd enthält, und in Folge dieser Zusammensetzung nennt sie Gay-Lussac *Chloruntersalpetersäure*, wiewohl er mit einer gewissen Verwahrung diesen Namen anzunehmen scheint. Natürlicherweise ist auch dieser Name nur bei Huldigung der Substitutions-Ansichten annehmbar, und räumt derselbe zugleich auch die Existenz der Säure = $\ddddot{\mathrm{N}}$ als eine selbstständige Verbindung ein, die aber wohl noch als problematisch anzusehen seyn dürfte, so lange nicht die Salze derselben genauer erforscht und dabei nicht als Doppelsalze von $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}}$ und von $\dddot{\mathrm{N}}$ erkannt worden sind. Da es mir inzwischen unbekannt ist, dass dafür haltbare Beweise vorgelegt worden sind, und da wir deshalb aus einem doppelten Grunde nicht auf die Annahme der oben angeführten Benennung eingehen können, so glaube ich, dass der richtige Name für diese Verbindung bis auf Weiteres ein rein empirischer werden muss, nämlich *Stickbioxychlorid*, und dieses um so viel mehr, da die dualistische Formel = $(\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{N}} + \dddot{\mathrm{N}}) + (NCl^5 + NCl^3)$, welche eine 4 Mal so grosse Anzahl von einfachen Atomen einschliesst, die Existenz einer Verbindung von Stickstoff mit Chlor voraussetzt, welche noch nicht isolirt dargestellt worden ist. Aller-

Chloruntersalpetersäure.

Stickstoffbioxychlorid.

dings würde man sich hier gerne die Frage vorlegen, ob nicht die richtige Formel $= \dddot{N} + NCl^3$ seyn könnte, und ob nicht der gefundene geringere Gehalt an Chlor darin seinen Grund habe, dass der so leicht zersetzbare Chlorstickstoff während der Operation eine theilweise Veränderung erlitten hätte? Aber diese Formel, welche zu sehr von dem gefundenen Chlorgehalt abweicht, kann gegenwärtig noch keine andere Gültigkeit haben, wie jede andere Frage, ungeachtet sie eine gewisse Uebereinstimmung mit einer anderen Zusammensetzung darbietet, welche wir gleich nachher kennen lernen werden.

Wird inzwischen das Königswasser unter ungleichen Umständen bereitet, so können sich auch Flüssigkeiten von sehr verschiedener Zusammensetzung bilden. Gay-Lussac führt an, dass er sowohl durch Vermischen von Kochsalz mit Salpetersäure als auch beim Auflösen von Gold in Königswasser eine Verbindung erhalten habe, deren Zusammensetzung er mit der Formel NO^2Cl ausdrückt, wofür ich aber die Formel $2\dddot{N} + NCl^3$ aufstelle.

Dass das Liquidum, welches aus Königswasser condensirt werden kann, von einem Gemisch ausgehen wird, hat Gay-Lussac ferner dadurch bewiesen, dass er verschiedene Portionen von dem Gas durch Schütteln mit metallischem Quecksilber analysirte, welches dabei in Quecksilberchlorür verwandelt wurde unter Abscheidung eines anderen Gases, welches nach Gay-Lussac stets (?) nur Stickoxydgas seyn soll. Er bekam nämlich von 100 Theilen der verschiedenen Gasportionen 41 bis 75 Theile Stickoxyd.

Chlorsalpetrige Säure.

Die Verbindung NO^2Cl oder $2\dddot{N} + NCl^3$, welche Gay-Lussac *chlorsalpetrige Säure* nennt, die aber

Zweifach-salpetrigsaures Stickstoffsuperchlorür.

eigentlich *zweifach-salpetrigsaures Stickstoffsuperchlorür* heissen muss, hat er synthetisch auch auf die Weise bereitet, dass er ein in den entsprechenden Proportionen von Chlor und Stickoxyd bereitetes Gemisch auf — 15° bis — 10° abkühlte, wobei es sich zu einem dunkelrothen Liquidum condensirte. Ungeachtet die Verbindung NO^2Cl^2 flüchtiger ist, als diese, so können sie doch nicht durch Behandlung der aus dem Königswasser condensirten Flüssigkeit mit einer hinreichenden Schärfe von einander getrennt werden. Die Verbindung NO^2Cl^2 wird durch Wasser zersetzt in Chlorwasserstoffsäure und in rauchende Salpetersäure, während die Verbindung $2\dddot{N} + NCl^3$ ebenfalls diese Producte mit Wasser hervorbringt, aber unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickoxydgas.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Gas von NO^2Cl^2 mit Leichtigkeit und mit grüngelber Färbung absorbirt, indem Chlor und Chlorwasserstoffsäure frei werden. Setzt man dann Wasser hinzu, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Stickoxydgas. Leitet man das Gas in Schwefelsäure, welche $1\frac{1}{2}$ Atom Wasser enthält, so nimmt diese zwar die salpetrige Säure auf, aber die Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich dabei in reichlicher Menge. Auf dieselbe Weise verhält sich auch NO^2Cl.

Gay-Lussac widerspricht der von E. Davy und von Baudrimont aufgestellten Annahme, dass das Königswasser nur in Folge der Chloruntersalpetersäure wirke, welche einen Bestandtheil darin ausmacht. Nach seiner Ansicht wirkt es nur in Folge des darin enthaltenen freien Chlors. Mir scheint, dass die Wirksamkeit desselben gleichzeitig abhängt sowohl von dem freien Chlor als auch von der Leichtigkeit, womit das in den Verbindungen vorhandene

NCl^5 zunächst in Gestalt von $\ddot{N}$ austritt und darauf für sich zersetzt wird.

Zuletzt berichtigt Gay-Lussac eine Angabe von H. Davy, nach welcher nämlich ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und der stärksten rauchenden Salpetersäure kein Gold auflösen soll. Gay-Lussac hat dagegen gefunden, dass Gold von einem solchen Gemisch sehr gut aufgelöst wird. Ausserdem giebt Gay-Lussac an, dass Silber, Quecksilber, Kupfer, arsenige Säure, Phosphor und Eisenchlorür Stickoxydgas entwickeln, wenn man sie mit Königswasser behandelt, dass Zinn und alle Metalle, welche Wasser zersetzen, sich ohne Gas-Entwickelung und mit Bildung von Ammoniak darin auflösen, und dass Zinnchlorür daraus Stickoxydul entwickelt.

Specifische Wärme des Broms.

Andrews[1]) hat die specifische Wärme des Broms zu 0,1071 bestimmt, welche Zahl besser mit der übereinstimmt, welche nach anderen Verhältnissen dafür berechnet werden kann, wie dieses mit der Zahl der Fall ist, welche vorher dafür gefunden wurde. Ausserdem stimmt diese Zahl mit der überein, welche aus Regnault's Bestimmungen der specif. Wärme von einigen Bromüren abgeleitet werden kann. Andrews zieht daraus den Schluss, dass das von mehreren Chemikern für das Brom angenommene Atomgewicht (welches dasselbe ist, wie nach den Berzelius'schen Atomgewichten für ein Doppelatom) halbirt werden müsse, und dass also Berzelius' Atomgewichtszahl die richtige ist.

Kiesel-Chlorosulfid.

Pierre[2]) hat nun ausführlicher die Phänomene beschrieben, welche bei der Einwirkung von Schwe-

1) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 18.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 286.

felwasserstoff auf Chlorsilicium stattfinden, so wie auch die Bildung des Kieselchlorosulfids, welches im vorigen Jahresberichte S. 50 angeführt wurde. Da Pierre das gereinigte Kieselchlorosulfid nach den Substitutions-Ansichten nach der Formel SiClS zusammengesetzt betrachtet, die wir jedoch in $2SiCl^3 + SiS^3$ umsetzen zu müssen glauben, so versuchte er, durch Einwirkung von überschüssigem Schwefelwasserstoff auf Chlorsilicium eine Verbindung hervorzubringen, deren Zusammensetzung nach ihm der Formel $SiClS^2$, aber nach anderen Ansichten der Formel $SiCl^3 + 2SiS^3$ entsprechen würde. Er bekam dabei zwar eine Verbindung, welche weniger Chlor enthielt, wie die bereits bekannte, aber doch weit mehr als aus der erzielten Zusammensetzung folgen würde. Nach einer unvollständigen Analyse, wobei nur der Chlorgehalt bestimmt wurde, bekam er ein Resultat, welches nahe mit der Formel $SiCl^3 + SiS^3$ übereinstimmt, der aber Pierre keine besondere Aufmerksamkeit schenkt, weil er sie nach einem anderen theoretischen Gesichtspunkte betrachtete. Er hält sie nämlich für nichts anderes als für ein Gemenge von zwei verschiedenen Kieselchlorosulfiden, und er behandelte sie theils mit Weinalkohol und theils mit Holzalkohol, um sie von einander zu trennen. Aber er bekam dadurch ätherartige Producte, die nicht weiter genauer studirt wurden.

Schwefelkiesel. Wenn man bei der Rectification des rohen Kieselchlorosulfids die Operation unterbricht, wenn der Rückstand in der Retorte dick geworden ist und anfängt Gas zu entwickeln, so hat dieser eine hellgraue Farbe, und er ist nun ein Gemisch von Schwefel Schwefelkiesel und Kieselchlorosulfid. Wird dieses Gemisch vorsichtig in einer Atmosphäre von Stickgas

erhitzt, so kann man die fremden Körper abdestilliren und als Rückstand reinen *Schwefelkiesel* erhalten, welcher durch Wasser mit Heftigkeit in Kieselsäure und in Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Atomgewicht des Kiesels.

Hierbei hat Pierre auch die Frage genauer behandelt, ob die Kieselsäure als $\dot{Si}$ oder als $\ddot{Si}$ oder als $\dddot{Si}$ betrachtet werden müsse? Da er hierbei erkennt, dass die Formel für das Kieselchlorosulfid nach den Substitutions-Ansichten bei der Annahme anderer Atomgewichte für den Kiesel, als aus der Formel $\dddot{Si}$ folgt, viel complicirter werden würde, so betrachtet er auch diese Formel = $\dddot{Si}$ als die richtige und gibt in Folge desselben dem Berzelius'schen Atomgewicht für den Kiesel den Vorzug.

Kopp [1]), welcher aus seinen Prüfungen der Siedepunkte von Flüssigkeiten den Schluss ziehen zu können glaubt, dass wenn Chlor durch Brom ersetzt wird, sich der Siedepunkt für jedes Atom einer solchen Substitution um 32°C erhöhe, hat gezeigt, dass die Angabe über die Siedepunkte von Chlorkiesel und von Bromkiesel ebenfalls die Annahme von Berzelius unterstützen, dass die Kieselsäure aus 1 Atom Kiesel und 3 Atomen Sauerstoff zusammen gesetzt sey. Pierre giebt nämlich an, dass Chlorkiesel bei + 59° und der Bromkiesel bei + 153° siedet, so dass der Unterschied = 94° ist, was nahe zu 3 Mal die vorhin angeführte Zahl ausmacht.

Metalle. Legierungen.

Croockewit [2]) hat einige der Verbindungen untersucht, welche Metalle unter sich bilden.

Goldamalgam wird erhalten, wenn man auf nas-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 356.

2) Journ. für pract. Chem. XLV, 87 und Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 289.

sem Wege ausgefälltes Gold allmälig zu Quecksilber bei + 120° setzt. Wird die erhaltene Lösung nach dem Erkalten mit einem Span von Eisen umgerührt, so bemerkt man darin eine krystallinische Abscheidung, welche beim Auspressen durch Sämisch-Leder von dem überschüssigen Quecksilber befreit werden kann. Sie ist weiss, perlglänzend, hart und auf dem Bruch krystallinisch. Ihr specifisches Gewicht ist = 15,412, und ihre Zusammensetzung stimmt mit der Formel $AuHg^2$ (berechnet nach den Atomgewichten von Berzelius) überein.

Silberamalgam zeigt sich von einem sehr verschiedenen Gehalt an Quecksilber. Den sogenannten *Dianenbaum* fand Croockewit so zusammengesetzt, dass er nahezu mit der Formel $AgHg^5$ übereinstimmt. Croockewit macht von Neuem auf die schon früher bemerkte Schwierigkeit aufmerksam, durch Glühen das Quecksilber aus dem Silber vollständig auszutreiben.

Wismuthamalgam ist nach dem Entfernen des überschüssigen Quecksilbers grob-krystallinisch und von 10,45 specifischem Gewicht. Nach den Atomgewichten von Berzelius berechnet entspricht die Zusammensetzung der Formel $\text{B̶i}Hg$.

Zinnamalgam ist weniger krystallinisch und weniger glänzend, als das vorhergehende. Das specifische Gewicht desselben ist = 9,38, und es enthält 47,27 Procent Zinn, was nahe der Formel Sn^5Hg^4 entspricht.

Bleiamalgam ist etwas dunkler, als das vorhergehende. Es hat 11,93 specifisches Gewicht und ist nach der Formel PbHg zusammengesetzt.

Zinkamalgam hat 10,81 specifisches Gewicht, ist zinkblauweiss, spröde, krystallinisch, wiewohl von unbestimmter Form. Der Gehalt an Zink war im Maxi-

mum = 29,37 Procent, was nicht gut mit einer Formel übereinstimmt.

Cadmiumamalgam ist nach dem Auspressen des überschüssigen Quecksilbers hart und grob-krystallinisch. Es hat 12,615 specifisches Gewicht und entspricht der Formel Cd^2Hg^5.

Kaliumamalgam ist rein weiss, perlglänzend, grobkrystallinisch. Croockewit hat es analysirt und darin 1,5 bis 2 Procent Kalium gefunden, und er berechnet danach die verschiedenen Formeln KHg^{25} und KHg^{20} dafür. Diese Formeln kann man dafür jedoch wohl nicht unbedingt annehmen, und mir scheint hier vielmehr die Frage aufgeworfen werden zu müssen: kann nicht das Kalium das Quecksilber in einen anderen allotropischen Zustand, wie der gewöhnliche, versetzen?

Was andere Legierungen anbetrifft, so hat Croockewit zwar noch andere Zusammenschmelzungen in bestimmten Proportionen von Kupfer und Zinn, Zink und Blei, Zinn, Zink und Blei hervorgebracht, aber ich glaube nicht, darüber hier etwas Specielleres anführen zu müssen, da er damit keine andere Versuche angestellt hat, als die Bestimmung des specifischen Gewichts derselben, welches ausserdem nicht an einer hinreichend grossen Anzahl von wechselseitig verschiedenen Verhältnissen wiederholt worden ist, um dadurch die Frage zu entscheiden, ob nicht verschiedene bestimmte Proportionen dabei stattfinden. Man hat nämlich nach gewissen älteren Versuchen dieser Art eine Veranlassung zu der Vermuthung, dass bei den Verbindungen von Metallen unter sich in bestimmten Proportionen ein Maximum in der Contraction und andere ähnliche Erscheinungen auftreten.

Atomgewicht des Bariums.

Marignac[1]) hat das Atomgewicht des Bariums dadurch bestimmt, dass er untersuchte, wie viel aufgelöstes Silber durch ein bestimmtes Gewicht von Chlorbarium ausgefällt wird. Das dazu verwandte Chlorbarium war A) gewöhnliches im Handel vorkommendes, nachdem es aufgelöst und umkrystallisirt worden war; B) dasselbe, aber geschmolzen und vor der Umkrystallisirung aufgelöst, mit einem Strom von Kohlensäuregas behandelt und filtrirt worden; C) dasselbe, aber nachher mit Alkohol ausgezogen und noch einmal umkrystallisirt und D) dasselbe wie in C, aber noch mehr mit Alkohol ausgewaschen.

Die erhaltenen Resultate werden aus der folgenden Uebersicht ersehen:

	Silber:	Chlorbarium:	Chlorbarium für 100 Theile Silber erforderlich:	Mittel-Resultat davon:
A.	3,4445	3,3190	96,356	96,354
	3,7480	3,6110	96,345	
	6,3446	6,1140	96,362	
B.	4,3360	4,1780	96,356	96,354
	4,8390	4,6625	96,352	
C.	6,9200	6,6680	96,358	96,360
	5,6230	5,4185	96,363	
D.	5,8435	5,6300	96,346	96,367
	8,5750	8,2650	96,384	
	4,8225	4,6470	96,361	
	6,8460	6.5980	96,777	

Marignac nimmt das Mittel-Resultat von den Versuchsreihen C und D, nach welchem 100 Theile Silber 96,365 Theile Chlorbarium zur Ausfällung bedürfen. Hiernach berechnet er das Atomgewicht für Barium zu 856,77. Man würde dabei die Frage stel-

---

1) Arch. ph. nat. Aug. S. 265.

len können: enthält das so ausgefällte Chlorsilber nicht etwas Chlorbarium? Dieser Einwurf findet sich in der Abhandlung nicht beantwortet.

Kalkerde.

Wittstein[1]) hat die Löslichkeit des Kalks in Wasser untersucht und bei 3 darüber angestellten Versuchen gefunden, dass 1 Theil Kalk von 730 bis 734 Theilen kaltem Wasser aufgelöst wird. Von siedendem Wasser erfordert 1 Theil Kalk dagegen 1311 bis 1570 Theile Wasser zur Auflösung. Der Niederschlag, welcher gebildet wird, wenn man Kalkwasser dem Zutritt der atmosphärischen Luft aussetzt, ist krystallinisch und besteht aus $\dot{Ca}\ddot{C}$.

Calciumoxysulfuret.

Unger[2]) hat schwefelsaure Kalkerde in einer Atmosphäre von feuchtem Wasserstoffgas geglüht und bei 3 Versuchen dieser Art gefunden, dass der dabei stattfindende Gewichtsverlust 47,29 47,55 und 47,49 Procent beträgt. Bei der Analyse des dabei gebliebenen Rückstandes wurden Resultate erhalten, nach denen derselbe nicht anders als ein Calciumoxysulfuret betrachtet werden kann, zusammengesetzt nach der Formel $12CaS + \dot{Ca}$, wofür Unger jedoch die Formel $9CaS + \dot{Ca}\acute{Ca}^5$ aufstellt, weil er nur das letztere Glied für das selbstständige Oxysulfuret von Calcium hält.

Specifisches Gewicht von $\dddot{Al}$, $\dddot{Be}$, $\dot{Mg}$, $\dot{Ni}$ und $\dot{Zn}$.

H. Rose[3]) hat das specifische Gewicht einiger Erden genauer bestimmt. Das specif. Gewicht der *Thonerde* nach dem Glühen über einer Spirituslampe ist = 3,870 bis 3,999 und nach dem Glühen in einem Windofen = 3,750 bis 3,725. In diesen beiden Fällen erwärmt sie sich jedoch, wenn man sie mit

1) Buchn. Repert. I, 182.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 95.
3) Poggend. Ann. LXXIV, 429.

Wasser befeuchtet. Nach dem Glühen in einem Porcellanofen ist ihr specifisches Gewicht = 3,999, wobei sie jedoch nicht im Mindesten krystallinisch geworden ist. Diese letztere Bestimmung stimmt fast vollkommen mit den Angaben überein, welche von Schaffgotsch über das specifische Gewicht von Sapphir, Rubin und dem Corund mitgetheilt worden sind, welcher nach dem Zerreiben zu einem feinen Pulver mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war. Mit der Annahme von 641,8 als Atomgewicht und 4,0 als specifisches Gewicht wird also das Atomvolum der Thonerde = 160,45.

Die *Beryllerde* erhitzt sich nicht beim Behandeln mit Wasser, nachdem sie über einer Spirituslampe ausgeglüht worden ist. Sie wird dabei etwas krystallinisch und zeigt dann ein specifisches Gewicht von 3,027 bis 3,090. Durch Glühen in einem Porcellanofen wird sie deutlich krystallinisch und sie bekommt dabei ein specifisches Gewicht von 3,021. In Folge des Umstandes, dass man die Zahl 157 als Ausdruck des Atomvolums der Beryllerde bekommt, wenn man sie nach dem angeführten specifischen Gewicht mit der Annahme berechnet, dass die Beryllerde = $\dddot{\mathrm{B}}\mathrm{e}$ ist, während die Zahl 52,3 erhalten wird, wenn man die Beryllerde = $\dot{\mathrm{B}}\mathrm{e}$ annimmt, so glaubt Rose, dass die Zusammensetzung der Beryllerde aus 2 Atomen Beryllium und 3 Atomen Sauerstoff (übereinstimmend mit dem Schluss, zu welchem die Verbindungen der Beryllerde mit Schwefelsäure schon früher ziemlich sichere Veranlassung gaben) als wahrscheinlicher angesehen werden muss, als die aus 1 Atom beider Bestandtheile, weil die Atomvolumzahl 157 der für die Thonerde viel näher kommt, wäh-

rend die Zahl 52,3 keine Aehnlichkeit mit einem anderen Atomvolum hat.

Die *Talkerde* hat nach dem Glühen im Porcellanofen 3,644 specifisches Gewicht. Mit Zugrundelegung der von Berzelius, jedoch zu hoch, bestimmten Atomgewichtszahl für die Talkerde wird dann das Atomvolum derselben = 71. Nach starkem Glühen löst sich die Talkerde äusserst langsam in Säuren auf.

Im Zusammenhang hiermit theilt Rose mit, dass Genth kürzlich das specifische Gewicht des Nickeloxyds untersucht und dasselbe = 6,605 gefunden habe, wonach das Atomvolum des Nickeloxyds = 71 wird. Brooks hat das specifische Gewicht des Zinkoxyds genau bestimmt, es ist = 5,6067 — 5,6570, was für dieses Oxyd ein Atomvolum von 90 giebt, welches jedoch nicht als sicher bezeichnet werden kann.

Thonerde.

Phillips[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass Thonerdehydrat, selbst wenn man es unter Wasser aufbewahrt, in einigen Tagen die Eigenschaft bekommt, sich schwierig in Säuren aufzulösen.

Specifisches Gewicht des Selens.

Schaffgotsch[2]) hat das specifische Gewicht des Selens bestimmt. Das geschmolzene und rasch abgekühlte, glasige Selen hat 4,282 specifisches Gewicht, während das langsam abgekühlte und dann körnige 4,801 wiegt Das pulverförmige Selen, wie es aus Lösungen durch schweflige Säure mit blutrother Farbe niedergeschlagen wird, hat 4,259 specifisches Gewicht, und wird dieses gelinde erwärmt, bis es eine grauliche Farbe angenommen hat, so zeigt es 4,264 specifisches Gewicht.

---

1) Phil. Mag. XXXIII, 357.
2) Journ. für pract. Chem. XLIII, 308.

Selenchlorür. Sacc[3]) hat einige Versuche mit dem Selenchlorür gemacht. Es wurde auf die Weise bereitet, dass er trocknes Chlorgas langsam durch ein Rohr leitete, welches der ganzen Länge nach mit Selen angefüllt worden war. Das Rohr, welches von der Seite, von welcher das Gasstrom hineingeleitet wird, geneigt liegen muss, darf nicht künstlich erwärmt werden, weil die Hitze, welche durch die Bildung der Verbindung hervorgebracht wird, hinreicht, um das entstandene Selenchlorür zu verflüchtigen, welches sich dann bei der Abkühlung condensirt und in Gestalt von grossen Tropfen hinabfliesst und sich in einem vorgelegten Kolben ansammelt. Es ist sehr flüchtig, hat einen starken der Fluorwasserstoffsäure etwas ähnlichen Geruch, eine dunkel orangebraune Farbe, und es ist wenig beweglich. Wirft man es in Wasser, so bedeckt es sich mit rothen Efflorescirungen, und bleibt im Innern derselben mehrere Tage lang flüssig. In warmem Wasser erstarrt es sogleich, wobei es theilweise in metallisches Selen, selenige Säure und in Chlorwasserstoffsäure übergeht. Aber das Selen, welches dabei ungelöst bleibt, ist nicht rein, indem es beim Erhitzen sowohl selenige Säure als auch Chlorwasserstoffsäure giebt. Sacc hat mit diesem Chlorselen einige quantitative Bestimmungen ausgeführt, die aber wiederholt werden zu müssen scheinen. Nimmt man die von Berzelius für diese Verbindung gegebene Formel = Se^2Cl, so dürfte sie durch Wasser nach folgender Formel zersetzt werden:

$$2(Se^2Cl + \dot{H}) = \ddot{S}e + 2HCl + 3Se,$$

aber da Sacc niemals mehr von dem ungelösten Selen bekam als 29,5 Procent, anstatt 34,5, was sie

3) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 124.

nach der Formel geben müsste, so will es mir scheinen, dass hier eine Wahrscheinlichkeit für die Annahme vorliegt, dass dabei eigenthümliche Säuren von Selen gebildet werden, ähnlich denen, welche in den letzteren Jahren von Schwefel entdeckt worden sind.

Arseniksuperchlorür mit Ammoniak.

Pasteur [1]) glaubt, dass der weisse, pulverförmige, unkrystallisirte und geruchlose Körper = $2AsCl^5 + 7NH^3$, welcher nach Roses' Versuchen bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Arseniksuperchlorür hervorgebracht wird, nichts anderes sey, als ein Gemisch von Chlorarsenimid, Chlorammonium und Ammoniak, nach der Formel $2AsCl^5 + 7NH^3 = 2(AsClNH) + 4(NH^4Cl) + NH^3$.

Ausser dem analogen Verhalten der entsprechenden Phosphorsuperchlorür-Verbindung stützt sich Pasteur hierbei auf den Umstand, dass wenn man die ursprüngliche Arsenikverbindung in einem Rohr erhitzt, zuerst reichlich Ammoniak weggeht, worauf sie sich sublimirt und am Ende der Operation kann man deutlich Krystalle von Salmiak in dem Sublimat erkennen. Der Unterschied in der Flüchtigkeit von dem sogenannten Chlorarsenimid und dem Salmiak ist jedoch nicht so gross, dass diese durch Sublimation von einander getrennt werden könnten.

Wird Arseniksuperchlorür-Ammoniak anhaltend mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Ammoniak, während arsenige Säure und Salmiak gebildet werden. Behandelt man es dagegen damit bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme, so erwärmt es sich unter Entwickelung von Ammoniak, und überlässt man dann die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so bildet sich darin ein krystallinischer Niederschlag,

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 395.

welcher sich stark an die Wände des Glases anhängt, und welcher von regulären sechsseitigen Tafeln ausgemacht wird. Pasteur fand bei der Analyse in diesem krystallinischen Niederschlage einen Gehalt von 13,43 Procent Chlor, 58,10 Proc. Arsenik, 5,35 Proc. Stickstoff, 2,30 Proc. Wasserstoff und 20,82 Proc. Sauerstoff, und er giebt dafür (nach den Atomgewichten und den theoretischen Ansichten, welche sich an die von Laurent und Gerhard anschliessen) die Formel $\text{ClAs}^2\bar{\text{N}}\bar{\text{H}}^5\text{O}^{\frac{7}{2}}$ mit dem Bemerken, dass sie als ein *Biarsenite ammoniaque* betrachtet werden könne, worin ein Theil Sauerstoff durch Chlor ersetzt worden sey. Ich muss aufrichtig gestehen, dass es mir nach den darüber angegebenen Charakteren unmöglich ist, die rationelle Zusammensetzung derselben mit einiger Wahrscheinlichkeit zu enträthseln, doch will ich hypothetisch die Meinung aufstellen, ob sie nicht als $\dot{\bar{\text{H}}}\ddot{\text{A}}\text{s} + \bar{\text{N}}\bar{\text{H}}^4\bar{\text{Cl}}\ddot{\bar{\text{A}}}\text{s}$ angesehen werden könnte, d. h. als eine mit Salmiak gepaarte arsenige Säure, deren Hälfte jedoch an Wasser gebunden ist? — Wird dieses $\dot{\bar{\text{H}}}\ddot{\text{A}}\text{s} + \bar{\text{N}}\bar{\text{H}}^4\bar{\text{Cl}}\ddot{\bar{\text{A}}}\text{s}$ (?) mit concentrirtem Ammoniak behandelt, so verwandelt es sich in eine harte Masse, welche aus langen sechsseitigen Tafeln besteht, und welche arsenigsaures Ammoniumoxyd $= \dot{\bar{\text{N}}}\bar{\text{H}}^4\ddot{\text{A}}\text{s}$ ist. Dieses Salz hat, ausser in einer stark ammoniakalischen Flüssigkeit, wenig Bestand, und es verliert in der Luft bald seinen ganzen Gehalt an Ammoniak.

Prismatische arsenige Säure.

Pasteur bemerkt hierbei im Vorbeigehen, wie er eine Methode gefunden habe, um künstlich eine arsenige Säure hervorzubringen, die nicht in der gewöhnlichen octaedrischen Form krystallisirt, sondern in der eines geraden Prisma's mit rhombischer Basis,

welche Form dem natürlichen Antimonoxyd angehört. Sie wird dadurch erhalten, dass man arsenige Säure so lange zu einer siedenden Lösung von kaustischem Kali setzt, bis sie sich nicht mehr darin auflöst. Setzt man dann Wasser zu der Lösung, so findet eine Zersetzung statt, indem sich an den Wänden des Gefässes arsenige Säure in der prismatischen Form absetzt.

[a]und [b]Antimonsäure.

Fremy[1]) hat nun in einer vollständigen Abhandlung einige der Untersuchungen veröffentlicht, welche sich im vorigen Jahresberichte, S. 59, über die Antimonsäure erwähnt finden. Fremy bemerkt, dass zwei verschiedene Antimonsäuren existiren, welche er durch die Namen Antimonsäure und Metaantimonsäure unterscheidet, aber welche ich hier mit [a]*Antimonsäure* und [b]*Antimonsäure* bezeichnen will. Die [a]Antimonsäure ist diejenige, welche hauptsächlich in ihren Verbindungen studirt worden ist, und deren Kalisalz erhalten wird, wenn man Antimon mit Salpeter verpufft. Das Hydrat dieser Säure, durch Salpetersäure aus dem Kalisalze niedergeschlagen und bei gewöhnlicher Temperatur in der Luft getrocknet, ist nach der Formel $^{a}\overset{::}{Sb} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt.

Das [a]antimonsaure Kali, welches durch Glühen von 1 Theil Antimon mit 4 Theilen Salpeter erhalten wird, ist eine weisse Masse, die im Anfange in Wasser unlöslich zu seyn scheint, die aber durch anhaltendes Kochen damit allmälig aufgelöst wird. Das Salz kann nicht krystallisirt werden, sondern es bildet eine gummiartige Masse, welche nach dem Trocknen im luftleeren Raume nach der Formel $\dot{K}^{a}\overset{::}{Sb} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Erhitzt man diese bis zu $+ 160^{0}$, so gehen 2 Atome Wasser daraus weg, und

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 404.

dann ist sie in kaltem Wasser unauflöslich, wiewohl sie sich durch anhaltendes Kochen damit doch auflöst.

Die ^{b}Antimonsäure wird sowohl durch Zersetzung von Antimonsuperchlorid mit Wasser als auch durch Glühen von ^{a}antimonsaurem Kali mit einem Ueberschuss an Kali erhalten und in dem letzteren Falle durch Salpetersäure ausgefällt. Die neutralen Salze der ^{b}Antimonsäure sind nach der Formel $\dot{r}^{2b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ und die sauren nach der Formel $\dot{r}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Die ^{b}Antimonsäure unterscheidet sich von der ^{a}Antimonsäure dadurch, dass sie sich in der Kälte in kaustischem Ammoniak auflöst, während die letztere darin unlöslich ist. Ihr Hydrat ist $= {}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb} + 4\dot{H}$, es löst sich in einer grossen Quantität Wasser auf und wird daraus durch Säuren niedergeschlagen.

Das neutrale ^{b}antimonsaure Kali ist nach der Formel $\dot{K}^{2b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ zusammengesetzt, aber es hat nicht anders Bestand, als wenn ein grosser Ueberschuss an Kali vorhanden ist. Durch Wasser wird es zersetzt, indem sich ein saures Salz $= \dot{K}^{b}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ von körniger Beschaffenheit bildet. Es bildet in Natronsalzen einen Niederschlag, was nicht der Fall ist mit dem Salz der ^{a}Antimonsäure. Dagegen wird dadurch nicht eine Lösung von Salmiak gefällt, während dieses durch das Salz der ^{a}Antimonsäure stattfindet. Im aufgelösten Zustande geht dieses Salz bald in eine Lösung von ^{a}antimonsaurem Kali über, wogegen das ^{a}antimonsaure Kalisalz durch gelindes Trocknen leicht in ^{b}antimonsaures umgesetzt werden kann, aber durch ein anhaltendes Trocknen wird es in das vorher erwähnte unlösliche Salz $\dot{K}^{a}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb} + 3\dot{H}$ metamorphosirt. — Das antimonsaure Kali wird durch Glühen von 1 Theil Antimon mit 4 Theilen Salpeter in einem Tiegel ge-

bildet worauf man das ungelöste ^{a}antimonsaure Kali mit etwas kaltem Wasser auswäscht, und dann einige Stunden lang mit Wasser kocht um es aufzulösen, wobei das wegdunstende Wasser fortwährend wieder ersetzt wird. Die erhaltene Lösung wird nun unter Zusatz von kaustischem Kali im grossen Ueberschuss verdunstet, und wenn dann eine herausgenommene Probe beim Erkalten eine Krystallmasse bildet, so lässt man die Flüssigkeit erkalten und krystallisiren. Das Salz muss in trocknem Zustande aufbewahrt werden.

Wird eine Lösung von antimonsaurem Kali durch schwefelsaures Natron gefällt, so findet man nach einer gewissen Zeit in der abfiltrirten Flüssigkeit kein Antimon mehr. Der krystallinische Niederschlag ist nach Meijer[1]) nach der Formel $\dot{\mathrm{Na}}\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{b} + 6\dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt.

^{b}Antimonsaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man das Hydrat der Säure längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak behandelt. Das neutrale Salz scheint Fremy nicht isolirt zu haben, aber als er Alkohol zu einer solchen concentrirten Lösung setzte, wurde ein krystallinisches Salz abgeschieden, welches sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}^{4}\,{}^{b}\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{b} + 6\dot{\mathrm{H}}$ zusammengesetzt zeigte. Es fällt Natronsalze. In der Wärme geht es bald in ^{a}antimonsaures Salz über. Kocht man es mit Wasser, so verliert es sein krystallinisches Ansehen und verwandelt sich unter Abgabe von etwas Ammoniak in ein weisses Pulver, welches ^{a}antimonsaures Salz ist, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{H}^{4}\,{}^{a}\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{b} + \dot{\mathrm{H}}$. Das ^{b}antimonsaure Ammoniumoxyd wird sowohl in

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 236.

trocknem als auch in aufgelöstem Zustande mit der Zeit in ^{a}antimonsaures Salz metamorphosirt.

Das ^{a}antimonsaure Ammoniumoxyd besteht nach dem Trocknen im luftleeren Raume aus $\dot{N}H^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb} + 4\dot{H}$.

Chromoxydhydrat.

In dieser Abhandlung giebt Fremy gleichzeitig an, dass das in der Kälte mit kaustischem Kali ausgefällte Chromoxydhydrat nach der Formel $\overset{\cdots}{\overline{Cr}} + 9\dot{H}$ zusammengesetzt ist, und dass dieses Hydrat vollkommen und mit grüner Farbe von Alkalien aufgelöst wird. Kocht man dann diese Lösung in Kali, so bildet sich ein grüner Niederschlag, welcher nun in Alkalien unauflöslich ist, und welcher nach der Formel $\overset{\cdots}{\overline{Cr}} + 8\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Chromsäure.

Traube[1]) bereitet die Chromsäure auf die Weise, dass er 1 Theil saures chromsaures Kali mit $3\frac{1}{2}$ Theil concentrirter Schwefelsäure und $2\frac{1}{2}$ Theil Wasser erwärmt, worauf dann beim Erkalten saures schwefelsaures Kali aus der Flüssigkeit anschiesst. Setzt man darauf 4 Theile Schwefelsäure zu der davon abgegossenen Flüssigkeit, so scheidet sich die Chromsäure in rothen Flocken daraus ab. Nachdem man sie dann gesammelt und auf einem Ziegelstein trocknen gelassen hat, reinigt man sie entweder a) durch vorsichtiges Schmelzen in einem Luftbade wobei unlösliches schwefelsaures Chromoxyd-Kali und unlösliches schwefelsaures Chromoxyd gebildet werden, so dass dann die Chromsäure mit Wasser ausgezogen und durch Verdunsten der geklärten und abgegossenen Lösung krystallisirt erhalten werden kann, oder b) durch Auflösung der rohen Chromsäure in Wasser und Vermischen der Lösung mit Schwefelsäure, bis die Chrom-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 165.

säure sich abzuscheiden anfängt, worauf man die Flüssigkeit verdunstet, bis sie zu krystallisiren anfängt. Die dann in der Kälte abgesetzte Chromsäure wird gesammelt und durch Umkrystallisiren mit Wasser von Schwefelsäure gereinigt.

Schwefelchrom.

Wird die Verbindung von $2\ddot{C}r\dddot{S}^3 + \dot{H}\ddot{S}$ (man s. Salze) in einem Strom von Schwefelwasserstoff geglüht, so erhält man nach Traube[1]) einen schwarzen Körper, welcher sich bei der Analyse nach der Formel $\overset{\prime\prime\cdot\cdot}{Cr}$ zusammengesetzt zeigte und also Schwefelchrom ist. — Wird dagegen die Verbindung $2\ddot{C}r\dddot{S}^3 + \dot{H}\ddot{S}$ der Einwirkung von Wasserstoffgas in höherer Temperatur ausgesetzt, so entsteht ein *Chromoxysulfuret*, welches eine schwarze Farbe hat und sehr pyrophorisch ist. Ungeachtet dasselbe im reinen Zustande $\dot{C}r + \overset{\prime\prime\prime}{Cr}$ zu seyn scheint, so ist es doch schwierig so rein zu erhalten, dass die Resultate der Analyse völlig dieser Formel entsprechen.

Molybdän.

Das Molybdän ist Gegenstand einiger Untersuchungen von Struve und mir[2]) gewesen. Wir haben gefunden, dass die Molybdänsäure nach den bis jetzt angegebenen Bereitungs-Methoden nicht rein erhalten wird, sondern dass sie dann noch mit kleinen Quantitäten Thonerde, Kupferoxyd und Phosphorsäure verunreinigt ist. Nachdem man durch Rösten von Schwefelmolybdän eine weniger reine Molybdänsäure dargestellt und dieselbe mit Ammoniak aus der eingemengten Gebirgsart ausgezogen hat, setzt man zu der abfiltrirten Lösung kohlensaures Kali im Ueberschuss, verdunstet zur Trockne und glüht. Bei der Behandlung der geglühten Masse mit Wasser bleiben nur

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 87.
2) Kongl. Vet. Acad. Handl. 1848, I, 1.

Thonerde und Kupferoxyd zurück, nach deren Abfiltration die alkalische Flüssigkeit wiederum zur Trockne verdunstet wird. Die trockne Masse wird mit noch mehr kohlensaurem Kali und Schwefel gemengt und von Neuem geglüht, wobei MoS^2 gebildet wird, welches ungelöst zurückbleibt, wenn man die Masse mit Wasser behandelt, während sich die Phosphorsäure auflöst. Will man das so gebildete Schwefelmolybdän frei von Molybdänsäure erhalten, so muss es zuerst mit etwas alkalischem warmem Wasser, darauf mit angesäuertem und zuletzt mit reinem Wasser behandelt werden, wobei dann reines MoS^2 zurückbleibt. Dasselbe muss jedoch, damit es sich nicht oxydirt, unter einer Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet werden. Will man aber Molybdänsäure daraus bereiten, so reicht es hin, dasselbe bloss zu rösten.

Das *Atomgewicht des Molybdäns*, welches früher durch Analyse des molybdänsauren Bleioxyds bestimmt worden war, haben wir einer genaueren Prüfung unterworfen. Durch Zusammenschmelzen mit kohlensauren Alkalien haben wir bei 3 Versuchen gefunden, dass 100 Theile Molybdänsäure 31,4954, 31,3749 und 31,4705 Theile Kohlensäure austreiben. Das Mittel von diesen Versuchen giebt, wenn das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 75,00 angenommen wird, für das Molybdän ein Atomgewicht von 574,484. Gewisse Variationen bei den Wägungen der so geglüheten Masse veranlassten uns jedoch, dieser Zahl kein völliges Vertrauen zu schenken, sondern wir sahen uns genöthigt, das Atomgewicht nach einem anderen Verfahren zu bestimmen, welches wir darin zu finden glaubten, dass wir das künstliche Schwefelmolybdän $= MoS^2$ bis zur Molybdänsäure rösteten. Wir stellten 7 solcher Versuche an und bekamen aus 100

Theilen von dem Schwefelmolybdän 89,7919, 89,7291, 89,6436, 89,7082, 89,766, 89,764 und 89,8635 Theile Molybdänsäure. Wird nach diesen Resultaten das Atomgewicht des Molybdäns berechnet, so erhält man einen verschiedenen Werth, je nachdem man dabei das Atomgewicht des Schwefels zu 200,75 oder 200,00 zu Grunde legt. In dem ersteren Falle erhält man nämlich 588,966 und in dem letzteren 575,829 als Atomgewicht für das Molybdän. -

In Folge des Verhaltens der Molybdänsäure zu Wasserstoffgas, so wie der Analyse des dreifach-molybdänsauren Kali's und des Glüh-Verlust's beim Zusammenschmelzen der Molybdänsäure mit kohlensaurem Alkali haben wir jedoch der Zahl 575,829 den Vorzug gegeben, woraus also folgt, dass die Atomgewichtszahl des Molybdäns ein Multiplum von dem des Wasserstoffs ist, und dass sie immerhin auch = 575,000 gesetzt werden kann.

Die Molybdänsäure verliert beim Glühen in Wasserstoffgas bei einer niedrigeren Temperatur 11,656 Procent an Gewicht, indem sie sich in ein homogenes rothbraunes Oxyd verwandelt. Der Gewichts-Verlust entspricht 1 Atom Sauerstoff von $\dddot{\mathrm{Mo}}$ und der Rückstand wird also von $\ddot{\mathrm{Mo}}$ ausgemacht. Ob er aber nicht $\dot{\mathrm{Mo}}\dddot{\mathrm{Mo}}$ ist, haben wir nicht untersucht. — In strenger und anhaltender Hitze verliert die Molybdänsäure 17,298 Procent an Gewicht, wenn man sie in Wasserstoffgas glüht. Dieser Gewichts-Verlust entspricht der Reduction von $2\dddot{\mathrm{Mo}}$ zu $\dddot{\mathrm{M\!\!\!\!-\!o}}$, wiewohl der Rückstand auch $\dot{\mathrm{Mo}}^3\dddot{\mathrm{Mo}}$ seyn kann. Zu Metall kann sie durch Wasserstoffgas in einer Temperatur, worin Glas noch nicht schmilzt, nicht reduoirt werden. Nach diesen Versuchen, so wie auch einigen noch nicht

genauer erforschten Umständen, welche das Verhalten des Chlors zu Molybdän betreffen, will es scheinen, dass eine genauere Prüfung der Verbindungen des Molybdäns mit Sauerstoff und mit Chlor als zeitgemäss betrachtet werden müsse.

Wird Molybdänsäure in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas geglüht, so bildet sich MoS^2, während Wasser und Schwefel weggehen.

b Molybdänsäure.

Das *Verhalten der Molybdänsäure zu Phosphorsäure* ist sehr eigenthümlich. Wiewohl wir das Verhalten dabei nicht völlig erforscht haben, so haben wir doch gewisse bisher noch nicht bemerkte Umstände beobachtet, worüber das Folgende angeführt werden mag.

Phosphorsäure im Ueberschuss löst Molybdänsäure ohne Farbe auf. Wird die Molybdänsäure im Ueberschuss und ausserdem Salpetersäure angewandt, so erhält man eine gelbe Lösung, während die Molybdänsäure zum Theil unverändert unaufgelöst bleibt, gemengt mit einem gelben Körper. Wird dieser gelbe Körper gesammelt, etwas ausgewaschen (weil er sich dabei auflöst) und dann geglüht, so schmilzt er, indem ein wenig Molybdänsäure verflüchtigt wird, und dann ist er höchst schwer löslich in kaltem Wasser. Von siedendem Wasser wird er jedoch ohne Farbe aufgelöst, aber die gelbe Farbe kommt beim Verdunsten wieder zum Vorschein.

Der oben angeführte gelbe Niederschlag, welcher sich beim Verdunsten abgesetzt hat, löst sich ohne Farbe in Ammoniak auf. Eine im Ueberschuss zugesetzte Säure bringt einen schön goldgelben Niederschlag in dieser ammoniakalischen Lösung hervor, und dieser Niederschlag ist völlig unkrystallinisch und etwas löslich in reinem, aber nicht in Salpetersäure-haltigem

Wasser. Bei der Analyse desselben wurden darin Ammoniumoxyd, Wasser, Molybdänsäure und Phosphorsäure gefunden, wiewohl die letztere in geringer Quantität. Wird die Phosphorsäure bei der Berechnung übergangen, so zeigte sich dieser Niederschlag nach der Formel $\dot{N}H^4\dddot{M}o^5 + \dot{H}$ zusammengesetzt. Verdunstet man das Salpetersäure-haltige Wasser, womit dieses Salz gewaschen worden ist, so wird eine farblose glasartige Masse erhalten, woraus, wenn man zunächst Ammoniak und dann Salpetersäure hinzusetzt, nachdem sie jedoch in Wasser aufgelöst worden ist, kein gelb gefärbtes saures Salz ausgefällt werden kann, ungeachtet sie sowohl Phosphorsäure als auch Molybdänsäure enthält. Diese, gleichsam die ersteren zu widersprechen scheinenden Versuche beruhen wahrscheinlich auf dem verschiedenen Zustande von α, β oder γ Phosphorsäure, worin sich die letztere befindet.

Erhitzt man dieses Ammoniaksalz in einem verschlossenen Gefässe bei äusserst schwacher Rothglühhitze, so geht alles Ammoniak und Wasser weg, während eine ungeschmolzene Masse zurückbleibt, welches theils braun oder grau und theils grün ist. Behandelt man dann diesen Rückstand mit concentrirter Salpetersäure, so wirkt diese bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr unbedeutend darauf ein; beim Erwärmen tritt jedoch auf einige Augenblicke eine lebhafte Einwirkung ein, bei der sich salpetrige Säure entwickelt, die aber dann bald wieder aufhört. Dann hat die Lösung eine gelbe Farbe, während noch ein blaugraues Pulver ungelöst auf dem Boden liegt, auf welches Salpetersäure keine Einwirkung mehr hat. Das Ungelöste verhält sich wie Molybdänsäure, es ist löslich in Kali und in Ammoniak, und diese Lösung

setzt von Neuem das gelbe Salz ab, wenn man sie mit einer Säure vermischt. — Die gelbe Lösung hat dagegen ganz andere Eigenschaften. Ist die Lösung verdünnt, so verliert sie in der Kälte so völlig die gelbe Farbe, dass sie farblos wird, wiewohl sie beim Erhitzen die gelbe Farbe wieder bekommt. Verdunstet man diese, durch Salpetersäure sehr saure Lösung, so erhält man nach starker Concentrirung mikroscopische Rhomboëder-Krystalle. Diese Verbindung hat jedoch nur einen geringen Bestand, sie zieht Wasser an, worin sich anfangs alle diese Krystalle auflösen, und dann schiesst eine andere Verbindung in regelmässigen Octaedern daraus an. Beim fortgesetzten Kochen wird das primitive Salz wieder gebildet.

Behandelt man das gelbe Ammoniaksalz in der Wärme mit Kali, so lange sich Ammoniak daraus entwickelt, so erhält man eine farbenlose Lösung, und setzt man zu dieser Salpetersäure im Ueberschuss, so schlägt sich ein gelbes Kalisalz in kleinen vierseitigen Prismen mit vierseitiger Zuspitzung nieder. Dasselbe enthält Kali, Wasser, Molybdänsäure und ein wenig Phosphorsäure, welche, wenn man die Phosphorsäure unberücksichtigt lässt, die Formel $\dot{K}\dddot{M}o^5 + 2\dot{H}$ entsprechen.

Da es sich hierbei gezeigt hatte, dass eine geringe Quantität von Phosphorsäure in diese gelben Salze eintritt, so schien die Frage von selbst zu entstehen, ob nicht die Phosphorsäure nur katalytisch auf die Molybdänsäure einwirke, um sie in eine andere Modification zu verwandeln, welche wir dann mit ᵇMolybdänsäure = ᵇ$\dddot{M}o$ zu bezeichnen haben würden.

Wir haben, wiewohl vergebens, versucht, die Mo-

lybdänsäure ohne Phosphorsäure in diese hypothetisch angenommene bModification zu verwandeln. Dagegen ist die Neigung der Molybdänsäure, gelbe Lösungen oder mit Salpetersäure gelbe Fällungen zu geben, das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure. Durch diese Reaction haben wir Phosphorsäure in vielen der skandinavischen Urgebirge entdeckt. Um die Phosphorsäure durch diese Reaction zu entdecken, braucht man nur den darauf zu prüfenden Körper mit molybdänsaurem Ammoniak zu versetzen und dann eine Säure hinzuzufügen, wo dann ein gelber Niederschlag gebildet wird, wenn Phosphorsäure vorhanden ist.

Specifisches Gewicht der Tantalsäure.

H. Rose[1]) hat das specifische Gewicht der Tantalsäure untersucht und dabei gezeigt, dass sowohl die amorphe Säure, welche durch rasche Zersetzung von Tantalchlorid mit Wasser erhalten wird, als auch die etwas krystallinische, welche sich bildet, wenn man Tantalchlorid längere Zeit dem Zutritt der Luft aussetzt, einerlei specifisches Gewicht haben, wenn man sie über einer Spirituslampe bis zum Eintritt des dafür bekannten Feuer-Phänomens erhitzt. Die so behandelte Tantalsäure des finnländischen Tamela-Tantalits zeigte übrigens ein specifisches Gewicht von 7,028 bis 7,125. Wird sie dann über Kohlenfeuer geglüht und dieses Glühen mehrere Male wiederholt, so wird sie immer mehr krystallinisch und schwerer, so dass ihr specifisches Gewicht am Ende 7,9944 geworden war. Wird sie darauf der Hitze eines Porcellanofens ausgesetzt, so vermindert sich ihr specif. Gewicht wieder bis zu 7,652—7,783. Nachdem dann die so in einem Porcellanofen behandelte Säure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und darauf von

1) Poggend. Ann. LXXIV, 285.

anhängender Schwefelsäure gereinigt worden war, bestand sie aus kleinen Krystallen, deren specifisches Gewicht = 8,257 war. — Das specif. Gewicht der Tantalsäure, die aus schwedischem Ytterby-Yttrotantalit bereitet worden war, durch Zersetzung des Minerals mit saurem schwefelsaurem Kali, zeigte 7,43 specif. Gewicht. Nach Rose's Untersuchungen will es jedoch scheinen, dass die Tantalsäure durch irgend eine Präparationsweise oder durch irgend eine Glühungs-Temperatur kein bestimmtes specifisches Gewicht annimmt.

Ilmenium.

Rose[1]) hat das von Hermann beschriebene Ilmenium einer neuen Prüfung unterworfen. Er bereitete dazu die Säure desselben aus einem Mineral, welches Hermann selbst ihm als echten Yttroilmenit zugesandt hatte. Dieses Mineral ist nach Rose vollkommen identisch mit dem früher beschriebenen Samarskit (Uranotantalit), und ausserdem hat derselbe, wie es scheinen will, sehr entscheidend dargelegt, dass die Ilmensäure nichts anderes ist, als eine mit geringeren Quantitäten von Wolframsäure und Pelopsäure verunreinigte Niobsäure, und dass die angegebene Zusammensetzung des Chlorilmeniums nur wenig von der abweicht, welche von ihm für das Chlorniobium gefunden worden ist. Rose giebt ferner an, dass Hermann's Analyse des Chlortantals und das von demselben danach berechnete Atomgewicht für Tantal unrichtig seyen, weil Hermann dabei ein basisches Chlortantal angewandt zu haben scheine. Auch ist nach Rose die Zusammensetzung des Chlortantals nicht der des Schwefeltantals analog, nach welchem das Atomgewicht des Tantals berechnet worden ist.

Inzwischen hat Hermann[2]) nachher einige Ana-

1) Poggend. LXXIII, 449.
2) Journ. für pract. Chemie XLIV, 207.

lysen von den Mineralien mitgetheilt, welche der Tantalgruppe angehören, und dabei hat er zugleich einige neue Gründe für die Verschiedenheit seiner Ilmensäure von den Säuren anzuführen gesucht, von denen sie nach Rose ausgemacht werden soll. Inzwischen scheinen diese Gründe doch nicht entscheidend zu seyn.

Specifisches Gewicht der Niobsäure.

Auf dieselbe Weise, wie bei der Tantalsäure, hat Rose[1]) auch das specifische Gewicht der Niobsäure einer genaueren Prüfung unterworfen. Er wandte dazu eine Niobsäure an, welche sowohl aus baierischen und nordamerikanischen Columbit als auch aus sibirischem Samarskit dargestellt worden war. Die Niobsäure wurde dadurch von Pelopsäure gereinigt, dass er mehrere Male daraus die Chloride bereitete, indem er Chlorgas durch ein Gemisch der Säure mit Kohle strömen liess. Die Operation musste öfter wiederholt werden, ungeachtet das Pelopchlorid bedeutend flüchtiger ist, als das Niobchlorid, weil das erstere in einer höheren Temperatur gebildet wird, wie das letztere und sich in Folge dessen leicht dem bereits sublimirten Niobchlorid einmischt. Wenn daher die Niobsäure von einer geringen Quantität eingemengter Pelopsäure gereinigt werden soll, so ist es am besten, geringere Quantitäten davon der angeführten Reinigung zu unterwerfen, während umgekehrt grössere Quantitäten angewandt werden können, wenn man die Pelopsäure von einer geringen Einmengung Niobsäure reinigen will.

Die Niobsäure fällt amorph nieder, wenn man Niobchlorid sogleich nach der Bereitung mit Wasser behandelt. Ihr specifisches Gewicht ist = 5,254 bis

---

1) Poggend. Ann. LXXIII, 313.

5,259, wenn man sie vorher gelinde bis zu dem bekannten Feuer-Phänomen erhitzt hat. Im krystallinischen Zustande wird sie erhalten, wenn man Niobchlorid allmälig Wasser aus der Luft anziehen lässt. worauf sie nach gelindem Glühen 4,664 bis 4,693 specifisches Gewicht zeigt, oder wenn man Niobsäure der starken Glühhitze in einem Porcellanofen aussetzt, in welchem Fall sie von 4,602 bis 4,664 specifischem Gewicht erhalten wird. Das grösste specifische Gewicht erreicht diese Säure, wenn man sie der Glühhitze in einem Windofen aussetzt, wobei es = 4,562 bis 4,581 wird. Durch Glühen in einem Porcellanofen bekommt sie ein constantes specifisches Gewicht. Rose hat das specifische Volum der Niobsäure noch nicht aus dem Grunde berechnet, weil er noch keine genügende Beweise aufgefunden hat, um entscheiden zu können, ob die Säure $\ddot{N}b$ oder $\dddot{\bar{N}}b$ ist.

Specifisches Gewicht der Pelopsäure.

Zuletzt hat Rose[1]) analoge Versuche mit der Pelopsäure angestellt, hauptsächlich mit der, welche aus dem Columbit von Bodenmais bereitet worden war. Die Pelopsäure wird unter denselben Umständen, wie für die Niobsäure angegeben wurden, sowohl amorph als auch krystallinisch erhalten. Die amorphe Säure hat nach schwachem Glühen ein specifisches Gewicht von 6,236 und dieses nimmt zu, wenn man sie in einem Windofen erhitzt, bis zu 6,725. Die krystallisirte Säure, welche erhalten wird, wenn man Pelopchlorid lange Zeit dem Zutritt der Luft aussetzt, hatte 6,495 bis 6,239 specifisches Gewicht. Eine Pelopsäure, welche durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und nachheriger weiterer Reinigung dargestellt worden war, hatte ein specifisches Gewicht

---

1) Poggend. Ann. LXXIV, 85.

von 6,146, welches dann durch Glühen in einem Windofen bis zu 6,4825 hinaufging. Wurde sie darauf der stärksten Hitze in einem Porcellanofen ausgesetzt, so verminderte sich das specifische Gewicht derselben bis zu 5,830.

Grosse Titanmasse.

Blumenau[1]) hat eine ungewöhnlich grosse Masse von metallischem Titan beschrieben, welche etwa 80 Pfund wog, und welche sich in einem Hohofen gebildet hatte.

Raewsky's Platinbase.

Raewsky[2]) hat jetzt die Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf das von Magnus entdeckte grüne Platinchlorür-Ammoniak gehörig mit den Zahlenresultaten belegt bekannt gemacht, worüber schon im vorigen Jahresberichte S. 159 eine vorläufige Anzeige mitgetheilt wurde.

Bei der Bereitung des für diese Operationen erforderlichen Platinchlorür-Ammoniaks bemerkt Raewsky, dass es sich, wenn man es durch Vermischen einer Lösung von Platinchlorür in Salzsäure mit Ammoniak darstellt, bald mehr bald weniger krystallinisch absetzt, zuweilen auch völlig amorph. Dabei ist auch die Farbe desselben sehr verschieden grün und zuweilen ganz blass. Diese ungleichen äusseren Verhältnisse hängen von verschieden Graden der Concentration und der Temperatur der Lösungen ab, woraus das Salz bereitet wird. Die chemische Zusammensetzung ist jedoch immer dieselbe.

Da die Bildung von Gros' Platinbase ebenfalls stattfindet, wenn Salpetersäure auf das Platinchlorür-Ammoniak einwirkt, so bemerkt Raewsky, dass dadurch ganz verschiedene Producte gebildet werden,

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 122.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 278.

je nachdem man grössere oder geringere Quantitäten von Salpetersäure anwendet, auf die Weise nämlich, dass sich, wenn die Platinverbindung im Ueberschuss vorhanden ist, das salpetersaure Salz von Gros' Base bildet, während dagegen ganz andere Producte entstehen, wenn die Salpetersäure gleich von Anfang an stärker und im Ueberschuss angewandt wird. Setzt man in dem letzteren Falle die Einwirkung der Salpetersäure im Sieden so lange Zeit fort, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, und bis alles Platinchlorür-Ammoniak zersetzt worden ist, so erhält man beim Erkalten der Lösung ein *schwer löslicheres* Salz auskrystallisirt, während ein *leichter lösliches* Salz in der Lauge aufgelöst bleibt. Bleibt dabei etwas metallisches Platin unaufgelöst, so rührt dieses davon her, dass sich dasselbe in Folge einer zu hoch gesteigerten Hitze bei der Bereitung des Platinchlorürs abgeschieden hatte. Bei der Behandlung des bei + 200 bis 220° getrockneten Platinchlorür-Ammoniaks mit Salpetersäure bekam Raewsky allerdings auch immer einen äusserst geringen, grauen, in Wasser unauflöslichen Rückstand, aber in so unbedeutender Menge, dass bei der Behandlung von 30 Grammen der Platinverbindung nur 0,03 Grammen davon erhalten wurden, und diese 0,03 Grm. verloren 0,001 Grm. durch Trocknen bei + 150° und brannten beim strengeren Glühen gewaltsam ab, mit einem Gewichtsverlust von 0,005 Grm. Hiernach will es scheinen, dass das Ungelöste nicht metallisches Platin war.

Das *schwerlösliche* Salz wird durch Auflösen in fast siedendem Wasser und durch wiederholte Umkrystallisationen unter einer Luftpumpe über Schwefelsäure gereinigt, wodurch es zuletzt in Gestalt von dünnen, glänzenden, farblosen Tafeln erhalten wird,

welche sich zuweilen zu blumenkohlähnlichen Büscheln zusammen gruppiren. Nach dem Trocknen bei + 120° verbrennt es in stärkerer Hitze mit schwacher Explosion, wobei Wasser und ein Sublimat von Salmiak hervorgebracht werden, während metallisches Platin zurückbleibt. Von kaustischem Kali wird es in der Kälte nicht angegriffen, aber in der Wärme wird es dadurch unter Entwickelung von Ammoniak gelb. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, setzt man aber dann metallisches Kupfer hinzu, so entwickeln sich rothe Dämpfe. Eine kalte Lösung davon giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag. Durch kochende Salpetersäure wird es nicht zersetzt, selbst wenn man sie im grossen Ueberschuss anwendet.

Das bei + 120° getrocknete Salz hatte die folgende procentische Zusammensetzung:

	Gefunden				Berechnet
Platin	43,49	43,82	44,17	44,10	43,96
Chlor	7,65	7,68	8,00	8,00	7,89
Wasserstoff	2,72	2,76	2,73	2,73	2,67
Stickstoff	20,57	20,40	19,54	19,00	18,72
Sauerstoff	25,42	25,50	25,46	26,17	26,76,

wonach Raewsky zur Wahl zwei Formeln berechnet, nämlich $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right. O^2N^4H^{12} + 2\ddot{\ddot{N}}$ und $Pt\left\{\begin{matrix}Cl\frac{1}{2}\\O\frac{1}{2}\end{matrix}\right. ON^2H^6 + \ddot{\ddot{N}}$.
Meiner Ansicht nach bieten jedoch die Untersuchungen von Kane und anderen Chemikern hinreichende Beweise dar, um darzulegen, dass das Platinchlorid analoge Verbindungen eingehe, wie die, welche von Platinchlorür beobachtet worden sind. Nehmen wir ausserdem an, dass das Platinoxyd eben solche Verbindungen eingehen kann, wie das Platinoxydul, so lässt sich das in Frage stehende salpetersaure Platin-

salz von Raewsky mit der Formel ($PtCl^2Ad + \dot{A}m\ddot{\overline{N}}) + 3(\dot{P}tAd + \dot{A}m\ddot{\overline{N}})$ repräsentiren, in welcher Formel NH^2 durch Ad und $\dot{N}H^4$ durch $\dot{A}m$ ausgedrückt worden ist. Ausserdem habe ich hier die einfachen Atome in doppelt so grosser Anzahl angenommen, als es Raewsky gethan hat. Dieses Salz und so auch alle diejenigen, welche aus dem schwerlöslicheren salpetersauren Salz dargestellt worden, zeichnen sich dadurch aus, dass das letztere Glied darin zu 3 Atomen enthalten ist. Wir werden sogleich andere neue (?) Salze kennen lernen, worin beide Glieder zu gleichen Atomen enthalten sind, und da also zwei (?) neue Reihen von Platinsalzen entdeckt worden zu seyn scheinen, worin ein Platinchlorüramid-Ammoniumsalz mit einer ungleichen Anzahl von Atomen eines Platinoxydamid-Ammoniumsalz verbunden (vielleicht auch gepaart) ist, so schlage ich vor, bis auf Weiteres das Salz, worin 1 Atom von dem ersteren mit 3 Atomen von dem letzteren verbunden ist, Raewsky's αBase, und das, worin 1 Atom von dem ersteren mit 1 Atom des letzteren vereinigt ist, Raewsky's ^{b}Base zu nennen. Dass die letztere oder die ^{b}Base als neu entdeckt noch sehr problematisch ist, werde ich nachher darzulegen suchen, so wie auch dass sie wahrscheinlich Gros' Base heissen muss.

Das *phosphorsaure* Salz von dieser Raewsky's ^{a}Base wird erhalten, wenn man concentrirte warme Lösungen von dem salpetersaurem Salz und von $\dot{N}a^{3a}\dddot{\overline{P}}$ mit einander vermischt, wobei es sich gleich nach der Vermischung in krystallinischen Büscheln absetzt, oder wenn man auch kalte und verdünnte Lösungen vermischt, wo es dann in 24 Stunden in sternförmig gruppirten, kleinen und sehr glänzenden Blättern aus-

krystallisirt. Es ist in warmem Wasser wenig und in kaltem Wasser fast unauflöslich. Beim Erhitzen giebt es Wasser und Salmiak, mit Zurücklassung von metallischem Platin, welche letztere Eigenschaft jedoch nicht allen Salzen angehört. Bei + 150° verliert das Salz sein Wasser, welches bei + 100° bis + 120° nicht daraus weggeht. Die Zusammensetzung zeigte sich bei der Analyse wie folgt:

	Gefunden			
	Getrocknet bei + 120°.		Getrocknet bei + 100°.	Berechnet
Platin	47,20	47,10	46,90	46,80
Chlor	7,84	7,96	8,00	8,40
Stickstoff	13,40	13,43	—	13,28
Wasserstoff	2,70	2,78	2,80	3,00
Phosphor	7,38	7,46	—	7,58
Sauerstoff	22,42	22,27	—	19,94.

Die Phosphorsäure wurde mittelst einer bestimmten Quantität von Eisenoxyd-Ammoniakalaun nach der im vorigen Jahresberichte, S. 123, nach Raewsky mitgetheilten Methode bestimmt. Raewsky repräsentirt dieses Salz zur Auswahl durch die folgenden Formeln: $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O^4N^4H^{12}+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\dot{H}$ und $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\right.O^2N^4H^{12}+\dot{H}+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Aber ich glaube, dass diese Elemente verdoppelt werden müssen, wo dann die Formel = $(PtCl^2Ad+\dot{A}m\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+2\dot{H})+(3\ddot{P}tAd+\dot{A}m^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P})$ wird. Hierbei muss jedoch bemerkt werden, dass diese Formel aus dem Grunde in Frage gestellt bleiben muss, weil der gefundene Wasserstoffgehalt, wie dieses ungewöhnlich stattzufinden pflegt, bedeutend geringer ist als der berechnete.

Das *oxalsaure* Salz der ᵃBase schlägt sich weiss, körnig und krystallinisch nieder, wenn man das salpetersaure Salz mit neutralem oxalsaurem Ammonium-

oxyd zersetzt. Nach dem Trocknen bei + 120° fand Raewsky dasselbe in folgender Art zusammengesetzt:

	Gefunden		Berechnet
Platin	47,00	47,20	47,79
Chlor	8,85	8,89	8,60
Stickstoff	13,51	—	13,50
Wasserstoff	2,74	2,73	2,90
Kohlenstoff	5,20	5,35	5,80
Sauerstoff	22,70	22,32	21,30,

wonach er es durch die Formeln $Pt^2\left\{\begin{matrix}\overline{Cl}\\O\end{matrix}\right. O^4\overline{N}^4\overline{H}^{12} + 2\ddot{\overline{C}}$ und durch $Pt^2\left\{\begin{matrix}\overline{Cl}\\O\end{matrix}\right. O^2\overline{N}^4\overline{H}^{12} + 4\ddot{C}$ repräsentirt, welches aber nach der Verdoppelung der Atome die Formel $(Pt\overline{Cl}^2Ad + \dot{A}m\ddot{\overline{C}}) + 3(\dot{P}tAd + \dot{A}m\ddot{\overline{C}})$ giebt, welche ich als die richtigste betrachte.

Das *kohlensaure* Salz von dieser Base bildet sich durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mit kohlensaurem Ammoniumoxyd, wobei es sich aus concentrirten Lösungen weiss und körnig niederschlägt, aber dagegen milchig aus verdünnten Flüssigkeiten. Es ist gleichwie das oxalsaure Salz in Wasser äusserst schwer löslich. Nach dem Trocknen bei + 120° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
Platin	49,00	49,70	49,75	51,20
Chlor	9,00	9,00	—	9,20
Stickstoff	—	14,70	—	14,50
Wasserstoff	2,97	3,00	3,00	3,10
Kohlenstoff	2,98	3,00	3,00	3,10
Sauerstoff	21,35	20,60	—	18,70.

Hiernach stellt Raewsky die folgenden Formeln dafür auf: $Pt^2\left\{\begin{matrix}\overline{Cl}\\O\end{matrix}\right. O^2\overline{N}^4\overline{H}^{12} + C^2O^6$ und $Pt^2\left\{\begin{matrix}\overline{Cl}\\O\end{matrix}\right. O^4\overline{N}^4\overline{H}^{12}$

$+ 2\ddot{C}$, aber in Uebereinstimmung mit den anderen angeführten Salzen der ªBase verändere ich die Formel in $(PtCl^2Ad + \dot{A}m\ddot{C}) + 3(\dot{P}tAd + \dot{A}m\ddot{C})$.

Das vorhin angeführte *leichter lösliche salpetersaure Salz*, für welches ich bis auf Weiteres den Namen Raewsky's ᵇBase vorgeschlagen habe, ist schwierig rein zu bekommen. Man muss daher mit grossen Mengen arbeiten, etwa mit 100 Grammen, um am Ende ein reines Präparat zu erhalten, indem man es unter einer Luftpumpe wiederholt umkrystallisirt. Es bekommt leicht einen Stich ins Gelbe, aber völlig rein ist es weiss und dann krystallisirt es in kleinen glänzenden prismatischen Nadeln. Es entzündet sich beim Erhitzen, wobei es Wasser und Salmiak giebt, mit Zurücklassung von metallischem Platin. Durch kaustisches Kali wird es gelb, indem sich ein Niederschlag bildet, der sich im Kochen auflöst unter reichlicher Entwickelung von Ammoniak. In der Kälte zeigt sich diese Zersetzung nicht. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es rothe Dämpfe, wenn metallisches Kupfer hinzugesetzt wird. Die Lösung desselben wird in der Kälte nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Aus der procentischen Zusammensetzung dieses Salzes, welche ich mit der hier zur Vergleichung aufstelle, die Gros[1]) bei der Analyse des salpetersauren Salzes der so genannten Gros'schen Platinbase bekam:

1) Ann. der Ch. und Pharm. XXVII, 248.

	Raewsky: Gefunden		Aequivalente	Berechnet	Gros: Gefunden		Aequivalente	Berechnet
Platin	42,00	42,20	1—2	41,46	42,35	42,04	1	42,79
Chlor	14,58	14,60	1—2	14,60	15,49	—	1	15,36
Wasserstoff	2,43	2,50	6—12	2,52	2,77	—	6	2,59
Stickstoff	17,90	—	3—6	17,64	—	—	3	18,43
Sauerstoff	23,09	22,80	7—14	23,78	—	—	6	20,83

zeigt es sich, dass diese Chemiker nahezu einerlei Resultate erhalten haben, was aber nicht von Raewsky bemerkt worden ist. Dieser Chemiker, welcher im Uebrigen, wie aus dem Vorhergehenden zu folgen scheint die Existenz der Gros'schen Base nicht in Abrede stellt, giebt für das in Rede stehende leicht lösliche salpetersaure Salz zur Wahl die folgenden Formeln: $PtClON^2H^6 + NO^6$ und $Pt^2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}O^2O^4H^{12} + 2NO^6$, die jedoch, um sie mit anderen Ansichten in Uebereinstimmung zu bringen, in $(PtCl^2Ad + \dot{A}m\ddot{\ddot{N}}) + (\dot{P}tAd + \dot{A}m\ddot{\ddot{N}})$ verwandelt werden müssen. Aus den darüber angegebenen Eigenschaften kann man keine charakteristische Verschiedenheiten zwischen diesem und dem salpetersaurem Salze der Gros'schen Base erkennen. Aber wenn auch solche in Zukunft dargelegt werden sollten, so entsteht dabei doch noch die Frage: ob sie nicht unter sich isomerisch seyen? Sollte dieses der Fall seyn und sollte Raewsky's Formel auch durch andere Chemiker in Zukunft bestätigt werden, so muss diese Base dann nicht weiter mehr Raewsky's sondern Gros' Base heissen, weil dieser letztere Chemiker der eigentliche Entdecker ist, wiewohl der erstere auf eine verdienstvolle Weise veranlasst hat, die Natur der Verbindung richtiger aufzuklären.

Raewsky hat aus dieser Base eine *Chlorverbin-*

dung dargestellt, welche erhalten wird, wenn man die Lösung des angeführten salpetersauren Salzes mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, worauf sie sich dann bald in Gestalt eines weissen körnigen Salzes absetzt. Sie ist sehr auflöslich in kaltem Wasser, aber noch leichter löslich in warmem. Ich will hier die von Raewsky gefundene procentische Zusammensetzung mit der zur Vergleichung aufstellen, welche Gros[1]) bei der Analyse seiner Chlorverbindung bekam:

	Raewsky				Gros			
	Gefunden		Aequivalente	Berechnet	Gefunden		Aequivalente	Berechnet
Platin	47,30	47,10	2	47,00	47,440	47,336	1	48,41
Chlor	31,30	32,00	4	33,40	33,752	—	2	34,75
Stickstoff	13,40	13,50	4	13,20	11,740	—	2	13,00
Wasserstoff	2,66	2,70	12	2,83	2,995	—	6	2,94
Sauerstoff	5,34	4,70	2	3,87	—	—	—	—
					97,927			

Aus dem bedeutenden Verlust, welchen Gros bekam, will es jetzt scheinen, dass Sauerstoff in diesem Salz enthalten ist, und dass Raewsky's Atomzahl, welche er mit der Formel $Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.O^2N^4H^{12}+Cl^2$ ausgedrückt hat, die aber meiner Ansicht nach in $(PtCl^2Ad + AmCl) + (\dot{P}tAd + AmCl)$ verwandelt werden muss, die wahrscheinlichere ist. Durch erneuerte Vergleichungen und Analysen dieser Chlorverbindung müssen die richtigen Zusammensetzungen dieser Klasse von Salzen am besten erforscht und eine entscheidende Antwort auf die Frage erhalten werden können, ob Raewsky's ᵇBase und Gros Platinbase identisch sind oder nicht.

Einwirkung des Broms auf Chlorammonium – Platinamid.

Raewsky hat ferner die Beobachtung gemacht,

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXVII, 250.

dass wenn man Brom tropfenweise und zuletzt im Ueberschuss zu einer etwas concentrirten und siedenden Lösung der Chlorverbindung der Reiset'schen Base (Platinamid-Ammonium) setzt und das Kochen nachher noch fortsetzt, um das überschüssige Brom wieder auszutreiben, ein krystallinischer Niederschlag erhalten wird, dessen Quantität sich beim Erkalten noch vermehrt. Es hat sich dabei ein in Wasser schwer lösliches Salz gebildet, welches eine orangerothe Farbe hat, und welches mit Wasser ausgewaschen werden kann. Beim Behandeln mit salpetersaurem Silberoxyd wird abscheidendes Chlor- und Bromsilber gebildet. Raewsky hat es analysirt und er drückt die Zusammensetzung desselben mit der Formel $Pt\left\{\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix}\right.N^2H^6$ aus. Dass die Zusammensetzung keine solche seyn kann, fällt Jedem sogleich in die Augen, und da die Angaben über die Quantitäten von Brom und von Chlor, welche durch das salpetersaure Silberoxyd ausgefällt werden, nicht mitgetheilt worden sind, gleichwie auch nicht alle anderen Reactions-Verhältnisse, so dürfte es noch zu frühzeitig seyn, sich Vorstellungen über die wahre Natur dieser Verbindung zu machen. Es ist nicht leicht, sich eben so schnell mit der chemischen Geschichte eines Körpers nach anderen Ansichten zu befriedigen, wie wenn man sich mit einer Theorie begnügt, welche richtig eine Eilfertigkeits-Theorie genannt werden muss, so wohl aus dem Grunde, dass sich ein Forscher zu früh einbildet, eine Sache sey ins Klare gebracht worden, als auch wegen der mit ihr verbundenen Kraft, einen Chemiker bald in den Besitz der ganzen Wissenschaft zu setzen. Die in Frage stehende Verbindung kann nämlich nach unseren gegenwärti-

gen Kenntnissen auf mehrfache Weise erklärt werden, ohne dabei hinreichende Gründe vorlegen zu können, welche die eine Erklärungsweise mehr als die andere unterstützen. $PtBr^2Ak + PtCl^2Ak$ und $(PtClAd + AmCl) + (PtBrAd + AmBr)$ mögen dieses als Beispiele belegen. Das einzige Sichere, was inzwischen aus den Untersuchungen dieses Körpers zu folgen scheint, besteht in dem Umstande, dass bei der Behandlung der Chlorverbindung von der Reiset'schen Base mit Brom kein Wasserstoff austritt und durch Brom ersetzt wird, ein Resultat, welches alleinstehend jedoch für die Chemiker, welche gepaarte Verbindungen anerkennen, nicht dieselbe grosse Bedeutung hat, wie für die, welche ausschliesslich den Substitutions-Ideen huldigen.

Einwirkung des Chlors auf dieselbe Verbindung.

Raewsky hat auch das Reiset'sche Chlorür mit Chlor behandelt, indem er das letztere in die kalte und in die siedende Lösung desselben einleitete. In dem ersteren Falle bildet sich eine gelbliche Verbindung, welche sich niederschlägt und welche nach dem Trocknen beim weiteren Erhitzen noch Wasser abgiebt. Bei der Analyse zeigte sie sich so zusammengesetzt, dass Reiset sie mit der Formel $PtCl^2N^2H^6 + \dot{H}$ repräsentirt. In Betreff der Reactionen dieses Körpers fehlen alle weiteren Angaben, und man kann mit Grund fragen: ist das Aequivalent Wasserstoff, wodurch er sich von der Chlorverbindung der Raewsky'schen Base unterscheidet, mit einer solchen Sicherheit bestimmt worden, dass die neue Verbindung nicht auch eine isomerische Modification von dieser seyn könnte? kann das Wasser, wie es in höherer Temperatur daraus weggeht, nicht dadurch erst gebildet worden seyn? u. s. w. Man kann also nur sagen, dass diese Verbindung noch nichts mehr ist,

als eine Frage. — Im Sieden bringt dagegen das Chlor eine ganz andere Wirkung hervor, indem eine Verbindung gebildet wird, welche gelb und in Wasser fast unlöslich ist. Diese Verbindung hat eine Zusammensetzung, welche vollkommen mit der der Chlorverbindung von der Gros'schen Base = PtClAd + AmCl übereinstimmt. Aber da sie sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser davon unterscheidet, so kann man diesen Körper nur noch als ein Problem in der Wissenschaft betrachten. Inzwischen sind unläugbar gewisse Theile von den gepaarten Platinverbindungen auf eine verdienstvolle Weise von Raewsky behandelt worden, und wir müssen hoffen, dass dieser Chemiker es nicht in Zukunft versäumen möge, zum Vortheil der Wissenschaft auch die hierhin gehörenden Verbindungen zu erforschen, welche von ihm bis jetzt so zu sagen nur angedeutet worden sind.

Reduction des Chlorsilbers.

Wittstein[1]) hat die Methoden einer genaueren Prüfung unterworfen, nach welchen Chlorsilber für pharmaceutische Zwecke reducirt wird. Nachdem er sowohl die technischen als auch öconomischen Uebelstände in Betracht gezogen, welche bei den bisher angegebenen Methoden mit kohlensaurem Kali, kaustischem Kali, kaustischem Kali und Zucker, Eisen, Zink, Colophonium und kaustischem Kalk stattfinden, bleibt er bei einer von ihm vorgeschlagenen Methode stehen, welche darin besteht, dass man 2 Theile Chlorsilber mit 1 Theil Kohle vermischt und das Gemenge glüht. Die Reduction dabei geht dann hauptsächlich durch den Gehalt an Wasserstoff, welcher in der Kohle enthalten ist, vor sich, indem Salzsäure dabei während der ganzen Operation aus der Masse weggeht. Diese

---

1) Buchn. Repert. II, 1.

Methode scheint hauptsächlich da anwendbar zu seyn, wo man zu pharmaceutischen Zwecken reines Silber darstellen muss, namentlich für die Bereitung von salpetersaurem Silberoxyd. Denn die geglühte Masse enthält ausser metalischem Silber viele Kohle und etwas noch nicht reducirtes Chlorsilber, woraus das erstere durch Salpetersäure ausgezogen werden kann.

Silberhydrür.

Aus den Versuchen von Priestley, Ritter und einigen anderen Chemikern ist es bekannt, dass sich unter gewissen Umständen am negativen Pole ein schwarzer Absatz bildet, wenn man eine Silberlösung mit einer galvanischen Batterie zersetzt. Dieser Absatz, der bisher als ein Silberhydrür angesehen wurde ist von Poggendorff[1]) untersucht worden, welcher gefunden hat, dass es nichts anderes ist, als metallisches Silber, und dass es sich mit Quecksilber amalgamiren lässt. Die auf dieselbe Weise gebildeten und als Hydrüre betrachteten Körper von Antimon, Wismuth und Tellur sollen ebenfalls nur diese Metalle in einem fein zertheilten Zustande seyn. Das einzige Metall, welches auf diese Weise ein wirkliches Hydrür bildet, ist Kupfer, dessen auf diese Weise gebildetes Hydrür eine schwarzbraune Farbe hat. Das Hydrür von Kupfer ist schon früher auf rein chemischem Wege von Wurtz[2]) dargestellt worden.

Isomerische Modificationen des Zinnoxyds.

H. Rose[3]) hat die beiden, zuerst von Berzelius unterschiedenen isomerischen Zustände des Zinnoxyds genauer studirt und dabei Beobachtungen gemacht welche bis jetzt nicht bemerkt worden waren. Wir werden das aus dem flüchtigen Zinnchlorid darge-

---

1) Poggend. Ann. LXXV, 337.
2) Berzelius' Jahresb. 1830 S. 181.
3) Poggend. Ann. LXXV, 1.

stellte Zinnoxyd mit [a]Zinnoxyd bezeichnen, und mit [b]Zinnoxyd das durch Salpetersäure aus metallischem Zinn gebildete Oxyd ausdrücken.

Beide Modificationen des Zinnoxyds werden aus ihren Lösungen in Chlorwasserstoffsäure durch Kochen vollständig gefällt, wofern die Lösungen vorher nur gehörig mit Wasser verdünnt worden waren. Beide Oxyde behalten jedoch nach ihrer Fällung ihre früheren Eigenschaften bei, was auch der Fall ist, wenn sie aus ihren Lösungen in Salzsäure mit Ammoniak gefällt werden.

Das [a]Zinnchlorid wird nicht aus seinen Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Arseniksäure gefällt. Setzt man [a]Phosphorsäure zu der Lösung desselben, so entsteht zwar Anfangs keine Veränderung, aber nach einiger Zeit bildet sich eine völlig farblose Gelée. Mit arseniger Säure wird ebenfalls nach einiger Zeit ein Niederschlag erhalten.

Die Lösung des [b]Zinnoxyds in Salzsäure gibt dagegen mit Schwefelsäure einen bedeutenden Niederschlag. Aus dem Niederschlage, welcher Schwefelsäure enthält, kann diese Säure durch Waschen mit Wasser entfernt werden, worauf das Oxyd mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurückbleibt. Setzt man [a]Phosphorsäure zu der Lösung des [b]Oxyds in Salzsäure, so bildet sich kein Niederschlag, was auch der Fall ist mit Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure und Essigsäure. Mit Arseniksäure wird nach 12 Stunden ein reichlicher Niederschlag erhalten. Dasselbe ist auch mit arseniger Säure der Fall. Oxalsäure gibt ebenfalls nach einiger Zeit einen Niederschlag, der aber in reinem Wasser auflöslich ist.

Da [a]Oxyd wird nicht durch Ammoniak gefällt,

wenn man es in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Weinsäure versetzt hat, was dagegen mit dem [b]Oxyd stattfindet.

Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu der Lösung beider Oxyde in Salzsäure, so schlagen sie sich nieder, der Niederschlag von dem [a]Oxyd ist in Ammoniak völlig löslich, aber dagegen löst sich aus dem Niederschlag von dem [b]Oxyd nur Chlorsilber in dem Ammoniak auf, mit Zurücklassung von dem Oxyd. Galläpfel-Infusion fällt nicht die Lösung des [a]Oxyds in Salzsäure, aber sie gibt in der Lösung des [b]Oxyds einen weissgelben Niederschlag.

In einer Lösung von dem [a]Zinnchlorid gibt Alkohol keinen Niederschlag, wenn vorher kaustisches Kali in hinreichender Menge zugesetzt worden ist, um den Niederschlag wieder aufzulösen, der sich durch das Kali zuerst bildet. Dagegen wird durch Alkohol ein gallertartiger Niederschlag erhalten, wenn man denselben Versuch mit dem [b]Chlorid anstellt. Wird aber dieser durch Alkohol gebildete Niederschlag ausgewaschen, so kann er nach dem Wiederauflösen in Wasser nicht krystallisirt erhalten werden, sondern die Lösung trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Eine Lösung dieser Masse wird gefällt, wenn Chlorkalium, Chlornatrium, Salmiak, schwefelsaures Kali und andere lösliche Salze zugesetzt werden. Bei der Analyse des durch Alkohol gefällten und ausgewaschenen, gummiähnlichen [b]zinnsauren Kali's wurden Resultate erhalten, welche der Formel $\dot{K} + 7\ddot{Sn} + 3\dot{H}$ entsprachen, nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Zinnoxyd . . .	87,34	87,60
Kali	8,02	7,89
Wasser . . .	4,64	4,51

Durch Glühen wird es in Wasser unauflöslich, wiewohl von dem Wasser das Kali ausgezogen wird.

Wird [a]zinnsaures Kali durch Glühen des Oxyds mit Kali bis zum Schmelzen dargestellt, indem man dann das Salz mit Wasser auszieht und unter einer Luftpumpe verdunstet, so wird die Lösung desselben nicht durch Chlorkalium gefällt, so wie auch nicht durch Chlornatrium und schwefelsaures Kali. Durch Salmiak wird sie nicht sogleich gefällt, aber wohl nach einiger Zeit.

In [a]Zinnchlorid gibt kohlensaures Kali einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Die Lösung von den [b]Zinnchlorid wird ebenfalls durch kohlensaures Kali gefällt, aber der Niederschlag löst sich nicht vollständig in einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Rose hat das [b]Zinnoxyd in aufgelöstem Zustande auf keine Weise in [a]Zinnoxyd umwandeln können, aber diese Umwandlung kann durch Schmelzen geschehen. Dagegen werden nur die Reactionen von dem [b]Zinnoxyd erhalten, wenn man eine Lösung von [a]Zinnchlorid untersucht, welche mehrere Jahre (6) lang aufbewahrt gewesen war. Die Lösung von [a]Zinnchlorid geht auch in die [b]Modification über, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und eine Zeitlang damit kocht. Lässt man eine Lösung von dem [a]Oxyd in Kali längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt stehen, so geht darin das [a]Oxyd allmälig in [b]Oxyd über. Dasselbe findet auch statt, wenn man Zinnchlorür in kaustischem Kali auflöst und diese Auflösung in Berührung mit der Luft stehen lässt, indem sich dann das Oxydul zuerst zu Oxyd oxydirt und, wenn darauf das Kali Kohlensäure aus der Luft anzieht, so schlägt sich das Oxyd als [b]Oxyd

nieder, indem dieses von dem gebildeten kohlensaurem Kali nicht aufgelöst wird.

Das Hydrat des [a]Oxyds erhält sich, nachdem es bei + 50° lufttrocken geworden, bei der Aufbewahrung unverändert: Wird es aber darüber hinaus, besonders über + 170° erhitzt, so geht es allmälig in [b]Oxyd über.

Da das geglühete Zinnoxyd nicht von siedender Schwefelsäure angegriffen wird, so betrachtet es Rose als eine dritte Modification, übereinstimmend mit der, in welcher das Oxyd natürlich vorkommt. Zu dieser dritten Modification rechnet Rose auch das Oxyd, welches durch Schmelzen des Zinnoxyds mit kohlensaurem Alkali erhalten wird, weil es, mit Ausnahme von höchst wenigem zinnsaurem Alkali, welches durch Wasser ausgezogen werden kann, grösstentheils als darin unlöslich zurückbleibt, ungeachtet 1 Atom Kohlensäure durch das Glühen aus der Verbindung mit dem Alkali ausgetrieben worden ist; das Ungelöste geht nur mit dem Wasser als eine milchige Flüssigkeit durch ein Filtrum, und es wird nicht durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Schwefelammonium angegriffen.

Rose bemerkt zuletzt, dass wenn in einer Lösung von sowohl dem [a] als auch dem [b]Oxyd Salzsäure vorhanden ist, sich beim Verdunsten der Lösung stets etwas von dem Oxyd mit verflüchtigt, selbst wenn man dieses dadurch zu vermeiden sucht, dass man Salpetersäure oder Schwefelsäure zusetzt.

Rose fügt ferner hinzu, dass er Fremy's Ansicht nicht theilen könne, nach welcher die Verschiedenheiten der beiden Zinnoxyde von ihren ungleichen Sättigungscapacitäten herrühren sollen; denn wenn auch diese stattfinden, so sind sie die Folge von ih-

rem ungleichen isomerischen Zuständen aber nicht die Ursachen der letzteren.

In Betreff gewisser Untersuchungen über die isomerischen Zinnoxyde von Fremy habe ich schon eine vorläufige Mittheilung im vorigen Jahresberichte, S. 102, gemacht. Dieser Chemiker [1]) hat jetzt seine Arbeit specieller publicirt, und er glaubt nun weitere Bestätigungen für seine Ansicht gewonnen zu haben, nach welcher eine verschiedene Anzahl von Wasseratomen die isomerischen Modificationen des in Rede stehenden Zinnoxyds begründen, welche in diesen enthalten sind.

Er bereitet nun das ᵇzinnsaure Kali (Fremy's metazinnsaures Kali) auf die Weise, dass er das ᵇOxyd in Kali auflöst, und dass er das Salz aus dieser Lösung durch einen grösseren Zusatz von dem Alkali, worin dasselbe unlöslich ist, ausfällt. Dadurch entzieht er sich des Einwurfes, welcher wider seine frühere Bereitungsweise gemacht werden konnte, bei der er es mit Alkohol ausfällte, dass nämlich das Product aus dem Grunde ein saures Salz hätte sein können, dass der Alkohol das neutrale Salz zersetze in ein saures, welches abgeschieden wurde, und in ein basischeres, welches aufgelöst blieb. Fremy hat nun gezeigt, dass seine früher für dieses Salz aufgestellte Formel = $\dot{K}Sn^5O^6$ in so fern fehlerhaft gewesen ist, als durch den Alkohol ein Gemenge von ᵃ und ᵇzinnsaurem Kali niedergeschlagen war. Die richtige Formel für das bei + 130° getrocknete Salz ist $\dot{K}Sn^5O^{10} + 4\dot{H}$, oder wie wir sie ausdrücken mögen = $\dot{K}\,{}^b\dot{S}n^5 + 4\dot{H}$. Das Salz enthält also weniger Kali, ungeachtet es in einer Flüssigkeit bereitet worden war, welche überschüssiges Kali enthielt. Auf

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 393.

die angeführte Weise bereitet fällt es körnig nieder, aber nach dem Trocknen auf Porcellan ist es gummiähnlich und es kann nicht krystallisirt erhalten werden, wenn man es wieder in Wasser auflöst und die Lösung verdunstet. In seiner Lösung, welche überschüssiges Alkali enthält, geht es allmälig in ^{a}zinnsaures Kali über. Durch Glühen mit Kali geschieht dieses rascher. Beim Glühen für sich trennen sich die Bestandtheile desselben von einander, so dass Wasser nachher kaustisches Kali auszieht und fast reines ^{b}Zinnoxyd zurücklässt. Fremy macht besonders auf den Umstand aufmerksam, dass die Bestandtheile getrennt werden, wenn man das Wasser aus der Verbindung austreibt.

^{b}Zinnsaures Natron wurde auf dieselbe Weise, wie das Kalisalz, bereitet. Die Lösung desselben in Wasser verträgt keine Erwärmung bis zu $+ 60^{0}$, ohne dass sich nicht die Bestandtheile desselben von einander trennen, sondern es schlägt sich dabei ^{b}Oxyd nieder, während die Flüssigkeit alkalisch wird. Es ist nach der Formel $\dot{Na}\,{}^{b}\ddot{Sn}^{5} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt, aber der Wassergehalt konnte nicht mit völliger Sicherheit bestimmt werden, weil das Salz das Wasser mit grösster Leichtigkeit verliert.

Ausserdem gibt Fremy über das ^{b}Zinnoxyd an, dass das frisch bereitete Hydrat desselben nach der Formel ${}^{b}\ddot{Sn} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt sei, dass es beim Trocknen im luftleeren Raume die Hälfte von dem Wasser verliert und dadurch zu ${}^{b}\ddot{Sn} + \dot{H}$ wird. Nach dem Trocknen bei $+ 130^{0}$ ist es ${}^{b}\ddot{Sn}^{5} + 4\dot{H}$ und getrocknet bei $+ 160^{0}$ ist es ${}^{b}\ddot{Sn}^{5} + 3\dot{H}$. Das im luftleeren Raume getrocknete ^{b}Oxyd hat also denselben Wassergehalt, wie das ^{a}Oxyd.

Zinkoxyd. W. und T. Herapath[1]) haben einige durchsichtige, farblose, prismatische und nadelförmige Krystalle genauer beschrieben, welche sich in den Retorten gebildet hatten, die zur Destillation von Zink gebraucht worden waren. Sie bestanden hauptsächlich aus Zinkoxyd, welches jedoch 8 — 11,5 Procent von einem in Säuren unlöslichen Rückstand als fremder Einmengung enthielten, welche aus zinnsaurem Zinkoxyd bestand.

Lassaigne[2]) hat einige Versuche mitgetheilt, um Zinkoxyd anstatt kohlensaures Bleioxyd zur Oelmalerei auf Leinwand anzuwenden.

Nickel. Der Merkwürdigkeit wegen mag hier der ungewöhnlichen Fabrikation von Neusilber erwähnt werden, welche in den letzteren Zeiten in England stattfindet. In Birmingham[3]) befinden sich gegenwärtig zwei grosse Fabriken dieser Art, in welchen einer jede Woche 3 bis 4 Centner metallisches Nickel dazu verarbeitet werden. Da das Nickel gegenwärtig hoch im Preise steht, so dürfte dieser eine Veranlassung werden, dieses Metall in den Erzlagern der schwedischen Gebirge genauer aufzusuchen, indem sicher davon noch nicht entdeckte grosse Schätze darin enthalten sein dürften.

Gusseisen. Wrigthon[4]) hat einige Proben von warm und kalt erblasenem Gusseisen, welche aus Phosphor-haltigen Erzen fabricirt worden waren, analysirt. Nach den ausgeführten Analysen bestätigt sich der schon früher bemerkte Umstand, dass das warm erblasene Gusseisen mehr Phosphor enthält, als das, wenn er-

---

1) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 42.
2) Compt. rend. XXVI, 179.
3) Archiv der Pharm. LIV, 343.
4) Chem. Soc. Quat. Journal, I, 330.

hitzte Luft angewandt worden ist. Wrigthon hat ausserdem gefunden, dass alles Gusseisen etwas Stickstoff enthält. Es kann daher nicht ohne Interesse sein, genauer die Art zu erforschen, in welcher der Stickstoff in dasselbe eintritt, ob er sich, wie zu vermuthen steht, in Gestalt von Paracyan darin befindet, und, wenn dieses der Fall ist, wie sich ein solches Paracyaneisen im Vergleich zu einem anderen Eisen verhält.

Stahlbildungs-Process.

Nasmyth[1]), der mit Gründen nicht auf die Ansicht eingehen will, dass sich der Stahl nur durch seinen grösseren Gehalt an Kohlenstoff von geschmeidigem Eisen unterscheidet, sondern glaubt, dass noch viele Umstände und Processe für die Erforschung des Stahlbildungs-Processes übrig geblieben seien, ist mit einer noch sonderbareren Erklärung dieses Processes hervorgetreten. Er glaubt nämlich aus den Blasenhöhlen, die sich in dem Rohstahle befinden, den Schluss ziehen zu müssen, dass die Kohle, welche bei dem Stahlglühen vorhanden ist, zersetzt werde, dass sich das metallische Radical derselben mit dem Eisen vereinige und damit eine Legierung bilde, während das zweite Element derselben frei gemacht werde und als Gas weggehe.

Lösung des Gusseisens in Schwefelsäure.

Sandrock[2]) hat Gusseisen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und er gibt an, dass dabei keine flüchtige Verbindung organischer Zusammensetzungsart entwickelt werde, sondern dass die dabei weggehenden Gase nur aus Wasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas, Phosphorwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas und schwefligsaurem Gas gemengt seien. Schröt-

1) L'Instit. S. 299.
2) Archiv der Pharmacie, LIV, 1.

ter [1]) hat jedoch schon früher ein anderes Resultat erhalten, indem er zeigte, dass wenn man das dabei sich entwickelnde Gas durch concentrirte Schwefelsäure leitet, diese Säure ein Oel daraus aufnimmt, welches durch Verdünnung mit Wasser daraus abgeschieden werden kann, und dass dieses Oel grosse Aehnlichkeit mit Petroleum hat. Sandrock gibt ferner an, dass die Schwefelsäure keinen huminartigen Körper ungelöst zurücklasse. Es muss ein eigenthümliches Gusseisen gewesen sein, womit Sandrock gearbeitet hat.

Specifisches Gewicht des Eisenoxyds.

H. Rose [2]) hat das specifische Gewicht des Eisenoxyds bestimmt und gefunden, dass das Eisenoxyd, welches durch Ammoniak aus einer Eisenchloridlösung gefällt und nachher über einer Spirituslampe gelinder geglüht worden ist, 5,169 specifisches Gewicht hat. Nach einem dreistündigen Glühen im Kohlenfeuer war es = 5,037. Das specifische Gewicht des natürlichen krystallisirten Eisenglanzes hat Rose = 5,191, 5,214 und 5,230 gefunden, welche letztere Bestimmung für das Eisenoxyd ein Atomvolum von 191 gibt.

Fällung von Schwefeleisen.

Blumenau [3]) hat die Bemerkung gemacht, dass Eisen nicht vollständig durch Schwefelalkalien niedergeschlagen wird, wenn die Flüssigkeit, worin sich das Eisen aufgelöst befindet, einen grossen Ueberschuss an Alkali enthält. Bei einer solchen Fällung muss daher das freie Alkali möglichst genau vorher neutralisirt werden.

Atomgewicht des Cer's.

Marignac [4]) hat einige Versuche in der Absicht angestellt, um das Atomgewicht des Cers genauer zu

1) Berzelius' Jahresb. 1843, S. 125.
2) Poggend. Ann. LXXIV, 440.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 125.
4) Arch. ph. nat. Aug. S. 265.

bestimmen. Ein nach den früher bekannten Methoden dargestelltes Gemenge von Ceroxyd mit Lanthanoxyd und Didymoxyd reinigte er auf die Weise, dass er es zuerst mit verdünnter Salpetersäure behandelte, wobei es jedoch nothwendig ist, dass das Gemenge keine basisch-schwefelsaure Salze von den Basen enthält. Nach wiederholten Behandlungen mit verdünnter Salpetersäure wurde das Ungelöste mit einer concentrirteren Säure digerirt, um so viel wie möglich von den beiden letzten Oxyden auszuziehen. Dann wurde das Ceroxyd in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die rothgelbe Lösung von dem Ungelösten abgegossen und mit vielem Wasser verdünnt, wodurch sich basisches schwefelsaures Ceroxydul-Oxyd in Gestalt eines gelben Pulvers niederschlug, welches in Wasser fast unauflöslich ist, und welches also sehr leicht von fremden Einmengungen befreit werden kann. Das schwefelsaure Ceroxydoxydul wurde dann mit Wasser, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gekocht, wobei es sich unter Entwickelung von Chlor auflöste und nach dem Verdunsten der Lösung schwefelsaures Ceroxydul lieferte. Dieses schwefelsaure Ceroxydul ist farblos und schiesst bei langsamer Verdunstung der Lösung in geraden rhomboidischen Octaedern an. Es ist in kaltem Wasser weit auflöslicher als in warmem, weshalb auch das Salz, welches für die Atomgewichts-Bestimmungen angewandt werden sollte, auf die Weise noch weiter gereinigt wurde, dass er es wiederholt in kaltem Wasser auflöste und durch Aufkochen der gesättigten Lösung wieder ausfällte. Erst in der Glühhitze gibt dieses Salz etwas Schwefelsäure ab. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Chlorbarium gaben bei 3 Versuchen 100 Theile desselben 122,68 122,0 und 122,51, Theile schwefelsauren Baryt, als Mittel davon

also 122,4 Theile, wonach, wenn man das von Marignac, S. 42, bestimmte Atomgewicht des Bariums für die Berechnung zu Grunde legt, das Cerium ein Atomgewicht von 590,2 haben würde. Aber Marignac glaubt mit Grund auf diese Zahl kein völliges Vertrauen legen zu können, weil es sich zeigte, dass der gefällte schwefelsaure Baryt Cer-haltig war, und weil der schwefelsaure Baryt eine Neigung hat, sich in Cer-haltigen Flüssigkeiten aufzulösen. Diese Umstände halten allerdings einander das Gegengewicht doch müssten die Grenzen bestimmt werden, in welchen eine für das Cerium auf diese Weise erhaltene Zahl als sicher angesehen werden könnte. Marignac hat daher versucht, mittelst titrirter Lösungen von $\dot{C}e\dddot{S}$ und von BaCl dieses zu realisiren, wobei er beachtete, wenn einerseits das Chlorbarium und anderseits das schwefelsaure Ceroxydul keine Fällung mehr hervorbrachte. Auf diese Weise bekam er

	Schwefelsaures	Chlorbarium		Atomgewicht des schwefelsauren Ceroxyduls		
	Ceroxydul	Minimum	Maximum	Maximum	Minimum	Mittel
A	11,014	11,990	12,050	1196,3	1188,2	1192,2
	13,194	14,365	14,425	1194,0	1189,0	1191,5
B	13,961	15,225	15,285	1192,0	1187,4	1189,7
	12,627	13,761	13,821	1192,8	1187,7	1190,2
	11,915	12,970	13,030	1194,3	1188,7	1191,3
C	14,888	16,223	16,283	1193,0	1188,6	1190,8
	14,113	15,383	15,423	1192,7	1189,5	1191,1
D	13,111	14,270	14,330	1194,4	1189,4	1191,9
	13,970	15,223	15,283	1193,0	1188,3	1190,6

Marignac glaubt nun den Schluss ziehen zu können, dass das Atomgewicht des schwefelsauren Ceroxydul durch das Mittel aller dieser Versuche nämlich durch die Zahl 1190,8 ausgedrückt werde, und dass folglich das danach berechnete Atomgewicht für das Cerium, 590,8, nicht unsicherer sei, als zwei Ein-

heiten. Zukünftige Versuche über die Quantität von schwefelsaurem Ceroxydul, welche aus einem gewissen Oxydationsgrade des Cers erhalten wird, dürften wohl noch sicherer entscheiden, wie es sich damit verhalte.

Ceroxydoxydul.

Bei dieser Gelegenheit hat Marignac die Zusammensetzung des Ceroxyds zu bestimmen gesucht, welches durch Glühen von salpetersaurem Ceroxydul erhalten wird. Ungeachtet dabei wohl nach einem ungleich starken Glühen schwerlich ein constantes Gewicht erhalten werden kann, so hat es sich doch gezeigt, dass das Product nahezu von $3\dot{Ce} + 2\ddot{\overline{Ce}}$ ausgemacht wird. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure zeigt es sich in dieser fast unauflöslich, aber es löst sich sehr leicht darin, wenn man es damit bis zum Sieden erhitzt und etwas Eisenchlorür hinzufügt.

Basisches schwefelsaures Ceroxydoxydul.

Ausserdem hat Marignac das basische schwefelsaure Ceroxydoxydul analysirt, welches als gelbes in Wasser unauflösliches Pulver erhalten wird, wenn man eine sehr saure Lösung von schwefelsaurem Ceroxydoxydul mit Wasser verdünnt, und dessen Bildung sich der Verf. zur Reinigung des Cer's von anderen Einmengungen bediente. Nach dem Trocknen bei $+ 100^{0}$ wird es von $3\dot{Ce}\dddot{S} + \ddot{\overline{Ce}}\dddot{S} + 7\dot{\overline{H}}$ ausgemacht.

Cer, gefunden auch ausserhalb Skandinavien.

Kerndt[1]) hat einige Mineralien analysirt, nämlich den Bodemit und Muromontit, welche im sächsischen Erzgebirge vorkommen und welche sowohl Yttererde als auch Cer und Lanthan enthalten. Diese Körper sind nun also ausser in Skandinavien auch in Europa angetroffen worden.

1) Journ. für pract. Chemie XLIII, 207.

Salze.

In der Absicht, um für die Farben-Veränderung organischer Körper die theoretischen Ansichten zu erforschen, nach welchen die Salze betrachtet werden müssen, hat Wilson[1]) einige Versuche über das Verhalten der wasserfreien und wasserhaltigen schwefligen Säure zu Lackmus und einigen anderen Körpern angestellt. Ich trete vollkommen den zuletzt von Wilson gefassten Schluss über die Hauptfrage bei, dass nämlich diese Versuche darüber nichts entscheiden.

Hydrate.

Fremy[2]) hat seine Untersuchungen über die Hydrate fortgesetzt, welche sich im vorigen Jahresberichte, S. 101, zum Theil angeführt finden, und welche in Betreff der Antimonsäure und des Zinnoxyds im Vorhergehenden angeführt worden sind. Er gibt jetzt an, dass er glaube, dass das Wasser nicht immer allein die Eigenschaften der Säuren bedinge, weil sowohl $\ddot{C}$ als auch $\ddot{S}$, $\dddot{S}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, $\dddot{Si}$, $\dddot{B}o$, $\ddot{S}n$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ u.s.w. sich in wasserfreiem Zustande mit Basen vereinigen und diese vollkommen neutralisiren könnten. Inzwischen ist er der Ansicht, dass das Wasser in vielen Fällen eine Hauptrolle spiele, welche sich auch für $\ddot{S}n$ und für $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Sb}$ herausgestellt habe. In Betreff des Kupferoxydulhydrats führt er an, dass es sich in Säuren auflöse und dabei Salze bilde, während das wasserfreie Kupferoxydul dabei in Metall und in ein Oxydsalz zersetzt werde.

Krystallisirte Verbindungen auf trocknem Wege dargestellt.

Ebelmen[3]) hat nun eine ausführliche Abhandlung über die von ihm auf trocknem Wege hervorgebrachten Krystallisationen publicirt, worüber sich im vorigen Jahresberichte, S. 4, eine vorläufige Mittheilung

1) Chem. Soc. Quaterly, Journal, I, 332.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 385.
3) Das. XXII, 211.

im Auszuge findet. Rother, blauer, schwarzer und farbloser Spinell sowie auch Cymophan, $\dot{\text{Mn}}\ddot{\bar{\text{Al}}}$, $\dot{\text{Fe}}\ddot{\bar{\text{Al}}}$, $\dot{\text{Co}}\ddot{\bar{\text{Al}}}$, $\dot{\text{Ca}}\ddot{\bar{\text{Al}}}$ und $\dot{\text{Ba}}\ddot{\bar{\text{Al}}}$, sind sämmtlich von ihm dargestellt, meistens analysirt und in Betreff ihrer physikalischen Eigenschaften genauer untersucht worden. Die Methode ihrer Darstellung besteht darin, dass er die betreffenden Bestandtheile in gehörigen Proportionen, mit geschmolzener und pulverisirter Borsäure vermischte und das Gemenge auf einer flachen Platinschale, auf eine unglasirte und ebenfalls flache Porcellanschale gesetzt, in eine solche Kapsel brachte, wie sie zum Brennen von Porcellan in Porcellanfabriken angewandt wird. Nachdem dann eine Oeffnung daran angebracht worden war, um den sich verflüchtigenden Dämpfen der Borsäure einen leichteren Ausweg zu verschaffen, wurde die Vorrichtung in einen Porcellanofen eingesetzt und dann der Hitze unterworfen, welche bei dem Porcellanbrennen von Anfang bis zu Ende stattfindet.

Ausser den vorhin angeführten Verbindungen hat er mehrere Arten von Chromeisen, nämlich $\dot{\text{Mg}}\ddot{\bar{\text{Cr}}}$ und $\dot{\text{Mn}}\ddot{\bar{\text{Cr}}}$, dargestellt. Aber bei den Versuchen ein $\dot{\text{Ca}}\ddot{\bar{\text{Cr}}}$ darzustellen, bekam er auf diese Weise nur krystallisirtes $\ddot{\bar{\text{Cr}}}$. Auf dieselbe Weise hat er farblosen und gefärbten Smaragd sowie auch Peridot künstlich dargestellt. Bei den Versuchen, um durch ähnliches anhaltendes Glühen von borsaurer Thonerde krystallisirte Thonerde darzustellen, konnte diese Erde nicht anders als in Gestalt eines weissen Pulvers erhalten werden. Als er aber dann Borax als Lösungsmittel anwandte, wurden sehr regelmässige Krystalle von der Form des Corunds erhalten.

Ebelmen schlägt allerdings auch die Anwendung

von Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalien, anstatt der Borsäure, vor, aber man stösst in seiner Abhandlung auf keinen Fall, in welchem er davon Anwendung gemacht hätte. Diese schönen Versuche, welche Ebelmen der Fortsetzung in solchen Oefen anempfiehlt, welche eine noch höhere und anhaltendere Hitze als Porcellanöfen hervorbringen, werden uns unleugbar in Zukunft viele Verbindungen kennen lehren, die noch nicht untersucht worden sind.

Verhalten der Cyanüre und Doppelcyanüre in der Hitze.

Rammelsberg[1]) hat jetzt genauer die Einzelheiten seiner Versuche über das Verhalten der Cyanüre und Doppelcyanüre in der Hitze mitgetheilt, worüber Einiges nach einer vorläufig bekannt gemachten Notiz im vorigen Jahresberichte, S. 33, mitgetheilt wurde. *Cyansilber* gibt dabei die Hälfte seines Gehalts an Cyan ab, und das dabei entwickelte Gas unterscheidet sich nicht von gewöhnlichem Cyangas. Der von dem Cyansilber hinterbleibende Rückstand wird weder von Salpetersäure noch von Schwefelsäure angegriffen. *Berlinerblau*, wie es durch Fällung von Eisenchlorid mit Kaliumeisencyanür und also bekanntlich Kali-haltig erhalten wird, verliert nach dem Trocknen bei + 30 bis 40° sehr variirende Quantitäten von Wasser, wenn man es auch einerlei Temperaturen aussetzt, und wasserfrei wird es nicht eher, als bei + 250°, bis wohin es dann 27,25 Procent Wasser abgegeben hat. Rammelsberg konnte am Berlinerblau nicht das Feuer-Phänomen beobachten, welches nach früheren Angaben daran vor sich gehen soll, wenn man es zuletzt erhitzt. Der Rückstand nach dem Erhitzen kann auf das Genaueste durch $Fe^7C^7N^3$ ausgedrückt werden, woraus folgt, dass aus dem Berlinerblau

1) Poggend. Ann. LXXIII, 80.

beim Erhitzen 11 Atome Kohlenstoff und 6 Ꞥ ausgetreten sind. — Kalium-freies Berlinerblau, welches durch Wasserstoffeisencyanür aus einem überschüssig vorhandenen Eisenoxydsalz niedergeschlagen wird, wird schon beim Trocknen zersetzt und es scheint lufttrocken 21 und nach dem Trocknen bei + 100° noch 9 Atome Wasser zu enthalten. Beim Glühen lässt es einen Eisen-reicheren und Kohle-ärmeren Rückstand zurück. *Wasserstoffeisencyanür* gibt beim Erhitzen zunächst eine gelbgraue Masse, welche nichts anderes als Eisencyanür zu sein scheint; aber nach anhaltendem strengen Glühen bleibt eine Verbindung zurück, deren Zusammensetzung sich einigermassen durch die Formel $Fe^7 C^{10} Ꞥ 2\frac{1}{2}$ ausdrücken lässt. *Kaliumeisencyanür* gibt unter Entwickelung von Stickgas einen schwarzen Rückstand, welcher leicht zerfliesst, und welcher, wenn das darin enthaltende Cyankalium mit Alkohol ausgezogen worden ist, Eisen und Kohlenstoff der Formel $Fe C^2$ entsprechend enthält. Auf dieselbe Weise giebt *Calciumeisencyanür* Cyancalcium und $Fe C^2$. *Zinkeisencyanür* gibt einen Rückstand, worin die Grundstoffe nach der Formel $Zn^2 Fe C^6 Ꞥ^2$ enthalten sind, der aber doch nicht 2Zn Ꞓy + $Fe C^2$ ist, weil man darin mit einem Mikroscope metallische Körner sieht, welche wahrscheinlich Zink sind. Ausserdem entwickelt dieser Rückstand Wasserstoffgas, wenn man ihn mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Bei + 180° getrocknetes *Bleieisencyanür* gibt einen Rückstand, welcher $Pb^2 Fe C^4 Ꞥ 1\frac{1}{2}$ enthält. *Kupfereisencyanür* = 2Cu Ꞓy + Fe Ꞓy + 7Ḣ kann nicht ohne Zersetzung von seinem Wasser befreit werden, weil es schon bei + 150° blau wird und zuerst Cyan und darauf Ammoniak entwickelt. Der Rückstand nach dem Glühen enthält $Cu^6 Fe^3 C^{10} Ꞥ 4\frac{1}{2}$. *Cyanzink* ist wasserfrei und

verändert sich nicht in der stärksten Hitze. *Cyannickel* enthält $1\frac{1}{2}$ Atom Wasser und lässt beim Erhitzen einen schwarzen Rückstand zurück, der unter Vermehrung seines Volums ein starkes Feuer-Phänomen zeigt, und der Rückstand enthält dann $Ni^6C^{12}N$. *Cyankobalt* enthält 3 Atome Wasser, wovon die Hälfte bei $+200^0$ weggeht. Es gibt beim Erhitzen einen schwarzen Rückstand, der beim Erhitzen sehr an Volum zunimmt mit Feuer-Erscheinung, und welcher dann die Bestandtheile der Formel $Co^6C^{12}N$ enthält. *Kupfercyanür* ist weiss und wird leicht erhalten, wenn man das gelbe Cyanid bis zu 100^0 erhitzt. Beim gelinden Erhitzen verändert es sich fast gar nicht, aber in der Hitze eines gewöhnlichen Windofens verliert es die Hälfte seines gebundenen Cyans.

Zusammensetzung der Cyanüre.

Laurent[1]) erklärt sich darüber unzufrieden, dass Rammelsberg gleichwie mehrere Andere sich mit seinen Formeln für die in der Natur vorkommenden Kieselsäure-Verbindungen nicht sehr haben befriedigen können, und er hat nun, um den Vorzug seiner theoretischen Ansichten und seiner Aufstellungsweise von chemischen Formeln darzulegen, für eine grosse Menge von Cyanüren die Formeln nach seiner Art aufgestellt. Laurent ist der Ansicht, dass die alten Formeln für

Kaliumeisencyanür	$2K\,C^2N + FeC^2N + 3\dot{H}$
Die Doppelverbindung von Kaliumeisencyanür und Bariumeisencyanür	$\left\{\begin{matrix}2K\,C^2N + FeC^2N \\ 2BaC^2N + FeC^2N\end{matrix}\right\} + 6\dot{H}$
Berlinerblau	$3FeC^2N + FeC^6N^3 + 9\dot{H}$

nicht der wahre Ausdruck von dem sind, was die

1) Compt. rend. XXVI, 295.

Wissenschaft über diese Verbindungen gewonnen hat, und er nimmt für Stickstoff und Wasserstoff dieselben Principien an, wie **Berzelius** für ihre Atomgewichts-Bestimmungen, aber für Kohlenstoff, Kalium und Eisen nur die Hälfte von den Atomgewichten, wie diese aus den **Berzelius**'schen Ansichten folgen, wonach er die Formeln für die angeführten Verbindungen in folgender Art aufstellt:

Für das Kaliumeisencyanür $= C^2N^2Fe_{\frac{2}{3}}K_{\frac{4}{3}} + \dot{H}$

— die Doppelverbindung $= C^2N^2Fe_{\frac{2}{3}}Ba_{\frac{2}{3}}K_{\frac{2}{3}} + \dot{H}$

— das Berlinerblau $= C^2N^2Fe_{\frac{2}{3}}f_{\frac{1}{3}} + 2\dot{H}$.

Er nimmt dabei an, dass das Eisen im Eisenoxyd nur $\frac{2}{3}$ von dem in dem Eisenoxydul befindlichen Atomgewicht habe, und er repräsentirt dieses Eisenatom mit f. Indem er ferner das Platinoxydul als Pt^2O betrachtet, das Platinoxyd mit pt^2O repräsentirt, und mit M das zur Sättigung eintretende Metall bezeichnet, stellt er folgende Formeln auf:

Für eine Eisencyanid-Verbindung C^2N^2fM

— seine Platincyanür-Verbindung C^2N^2PtM

— seine Platini-Platinocyanüre $C^2N^2Pt_{\frac{2}{3}}pt_{\frac{4}{3}}M_{\frac{4}{3}}$.

Möge nun jeder Chemiker, welcher ein Freund von Ordnung in der Wissenschaft ist, selbst entscheiden, ob es wahrscheinlich ist, dass wir, wenn man uns zuerst in solchen Irrgängen verwirrt, den Faden finden können, der uns auf den richtigen Weg der Wissenschaft führt. Die Harmonie, welche unläugbar in dem Ansehen der Formeln von **Laurent**, wenn man bloss auf sie ein Augenmerk richtet, stattfindet, ist an sich selbst nur scheinbar, weil das Unsymmetrische hinter den sonderbaren Annahmen verborgen worden ist, welche durch zwei verschiedene Atom-

gewichte für mehrere in die Verbindungen eintretenden Elemente gemacht worden sind.

Fabrication von Kaliumeisencyanür.

Pelouze[1]) hat die Mittheilung gemacht, dass Possoz und Boisiere eine Fabrik von Kaliumeisencyanür angelegt haben, worin diese täglich 1000 Kilogrammen von diesem Salze darstellen. Die Bereitung gründet sich auf die schon vor einigen Jahren gemachte Beobachtung, dass Cyankalium gebildet wird, wenn atmosphärische Luft in einer sehr hohen Temperatur über ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohlenpulver geleitet wird.

Doppelsalze von Quecksilbercyanid.

Custer[2]) hat einige neue Doppelsalze von Cyanquecksilber dargestellt. Er bereitete sie auf die Weise, dass er die sie bildenden Bestandtheile in abgewogenen Atomgewichts-Verhältnissen vermischte und die Lösung derselben dann zur Krystallisation verdunstete.

Quecksilbercyanid-Jodnatrium, $2HgCy + NaJ + 4\dot{H}$, bildet kleine, farblose, durchscheinende, sehr seideglänzende, geschobene, vierseitige Prismen. Aus einer Lösung in Alkohol schiesst es beim Verdunsten über Schwefelsäure in quadratischen Tafeln an, und es verliert bei $+ 150^0$ wenig und nur hygroscopisches Wasser. Das gebundene Wasser geht erst bei $+ 210^0$ daraus weg, in welcher Temperatur auch ein wenig Quecksilberjodid anfängt sich zu sublimiren. Es löst sich in $4\frac{1}{2}$ Theil Wasser von 18^0 und in fast gleichen Theilen siedendem. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert es $6\frac{1}{2}$ und im Sieden nur 2 Theile Alkohol zur Auflösung.

Quecksilbercyanid-Jodbarium, $2HgCy + BaJ + 4\dot{H}$ krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, perlmut-

1) Compt. rend. XXVI, 203.
2) Archiv der Pharm. LVI, 1.

terglänzenden, feinen Blättern. In Berührung mit der Luft wird es leicht an der Oberfläche zersetzt und dadurch roth gefärbt. Es löst sich bei + 16° in 16½ Theilen und im Sieden in ⅜ Wasser. Von 90 procentigem Alkohol bedarf es bei + 16° dagegen 22½ und im Sieden nur 1⅝ Theile zur Auflösung.

Quecksilbercyanid-Jodstrontium, 2HgCy + SrJ + 6Ḣ, ist im Ansehen der Bariumverbindung ähnlich. Es ist in 7 Theilen Wasser von + 18° und in ⅛ siedendem Wasser auflöslich. Von 90 procentigem Alkohol bedarf es in der Kälte 4 und in der Siedhitze ⅝ Theile zur Auflösung. Zwischen + 100° und 105° gehen 2 Atome und bei + 150° noch einmal 2 Atome Wasser daraus weg.

Quecksilbercyanid-Bromcalcium, 2HgCy + CaBr + 5Ḣ, bildet durchsichtige, glänzende, geschobene vierseitige Prismen, die in der Luft leicht verwittern. Es löst sich in gleichen Theilen Wasser von + 18° und in ¼ seines Gewichts siedendem Wasser. Von 90 procentigem Alkohol bedarf es in der Kälte 2 Theile und im Sieden seine gleiche Gewichtsmenge zur Auflösung. Ueber Schwefelsäure und bei + 100° gehen 2 Atome Wasser daraus weg, bei + 140° noch einmal 2 Atome, und das letzte Wasseratom wird erst in höherer Temperatur ausgetrieben.

Custer versuchte auch neue Verbindungen von Quecksilbercyanid und Sauerstoffsalzen darzustellen, und er bekam zwar mit essigsaurem Natron einmal nadelförmige Krystalle, die sich bei der Analyse nach der Formel HgCy + $\dot{N}aC^4H^3O^3$ + 7Ḣ zusammengesetzt zeigten, woraus aber beim Umkrystallisiren beide Salze getrennt wieder anschossen. Die Versuche, mit schwefelsaurem Kali oder Natron, mit wein-

saurem Kali, essigsaurem Bleioxyd, essigsaurem Zinkoxyd und mit oxalsaurem Kali solche Verbindungen hervorzubringen, führten ebenfalls zu keinem Resultat.

Platincyanür-Verbindungen.

Quadrat[1]) hat nun angegeben, dass das von ihm (s. den vorigen Jahresbericht, S. 154) dargestellte Wasserstoffplatincyanür mit einer Rhodanverbindung verunreinigt gewesen sey, und dass folglich die Abweichung von der Gmelin'schen Salzklassen-Reihe dadurch veranlasst worden wäre, und daher seine Ansicht, eine neue Klasse gefunden zu haben, unrichtig sey. Dieses wird auch durch die von Baumert angestellte Analyse des Magnesiumsalzes bestätigt. Laurent[2]) giebt ebenfalls an, dass er nach gehöriger Reinigung nicht hätte solche Verbindungen darstellen können, wie sie von Quadrat angegeben worden seyen. Inzwischen theilt nun Quadrat mit, dass wenn man seinen früheren Kupferniederschlag mit Talkerde oder mit Barytwasser im Sieden zersetze, und dann nach dem Auskrystallisiren die Mutterlauge untersuche, darin Salze gefunden würden, deren Zusammensetzung von der des Gmelin'schen Platincyanürsalzes abweiche, und welche völlig farblos und in Alkohol viel leichter löslich wären.

Dithionigsaure Salze.

Kessler[3]) hat einige dithionigsaure Salze untersucht. In Betreff des *dithionigsauren Kali's* finden verschiedene Angaben über den Wasserstoffgehalt desselben statt. Als er eine heisse Lösung von zweifach-chromsaurem Kali zu einer ebenfalls warmen Lösung von KS^5 setzte, das gefällte grüne Chromoxyd abfiltrirte und die Flüssigkeit bei $+ 30^0$ verdunstete, bekam er ein in vierseitigen Prismen angeschossenes

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 249.
2) Compt. rend. XXVI, 298.
3) Poggend. Ann. LXXIV, 274.

Salz, welches übereinstimmend mit den Resultaten von Rammelsberg nach der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt war. Aus der davon vorsichtig abgegossenen Mutterlauge bildeten sich, wenn sie heftig geschüttelt wurde, neue körnige Krystalle, welche nach ihrer Umkrystallisirung sehr gross waren und ein Rhombenoctaeder zur Grundform hatten. Sie waren nach der Formel $3\dot{K}\ddot{S} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt, welches wiederum mit der Analyse eines dithionigsauren Kali's von Döpping, wiewohl nicht mit der Formel dieses Chemikers, übereinstimmt.

Ein Doppelsalz von *dithionigsaurem Kali* und *Quecksilbercyanid* konnte Kessler nur ein Mal darstellen. Es schoss in grossen vierseitigen Prismen an, die in der Luft bald gelb wurden und über Schwefelsäure 2 Procent Wasser verloren. Das so getrocknete Salz ist nach der Formel $\dot{K}\ddot{S} + HgCy$ zusammengesetzt.

Dithionigsaurer Strontian wird am besten erhalten, wenn man die warmen concentrirten Lösungen von 7 Theilen salpetersaurem Strontian und 6 Theilen dithionigsaurem Natron vermischt, worauf es beim Erkalten daraus anschiesst. Rammelsberg hatte schon früher gezeigt, dass dieses Salz mit 5 Atomen Wasser krystallisirt, von denen beim Erhitzen bis zu $+ 180^0$ ein Atom zurückgehalten wird. Kessler hat nun dargelegt, dass das Salz $\dot{Sr}\ddot{S} + \dot{H}$ krystallisirt erhalten werden kann, wenn man es aus einer Lösung anschiessen lässt, welche $+ 50^0$ oder darüber warm ist.

Dithionigsaure Kalkerde wird erhalten, wenn man 7 Theile krystallisirtes Chlorcalcium mit 8 Theilen dithionigsaurem Natron vermischt, die Lösung dersel-

ben verdunstet, dabei das zuerst daraus anschiessende Chlornatrium entfernt, und dann zuletzt das dithionigsaure Kalksalz daraus anschiessen lässt.

Ein Doppelsalz von *dithionigsaurem Kali* mit *dithionigsaurer Talkerde* wurde erhalten, als er gleiche Atomgewichte von $\dot{K}\bar{S}$ und von $\dot{M}g\ddot{S}$ in der Wärme vermischte und die Flüssigkeit erkalten liess, wo dann zuerst das schwefelsaure Doppelsalz von Kali und Talkerde anschoss, und darauf in niedriger Temperatur das hier erwähnte Doppelsalz.

Ein Doppelsalz von *dithionigsaurem Ammoniumoxyd* und *dithionigsaurer Talkerde* wird erhalten, wenn man das entsprechende schwefelsaure Doppelsalz mit dithionigsaurem Strontian vermischt. Die Lösung desselben zersetzt sich leicht in der Wärme und setzt erst unter dem Gefrierpunkte des Wassers Krystalle ab, welche leicht zerfliessen. Nach der auf den Gehalt an Talkerde und an Schwefel ausgeführten Analyse ist es nach der Formel $\dot{N}H^4\bar{S} + \dot{M}g\bar{S} + 6\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt.

Salpetrigsaure Salze.

Fischer[1]) hat gewisse salpetrigsaure Salze untersucht, wiewohl nur in Betreff ihrer Bereitungsweise und einiger ihrer Eigenschaften.

Salpetrigsaures Kali bildet den grössten Theil von der Masse, welche nach starkem Glühen des Salpeters zurückbleibt. Um jedoch das darin gebildete Salz von eingemengtem Salpeter und freiem Kali befreit zu erhalten, löst man die Masse in siedendem Wasser und lässt den Salpeter durch Erkalten grösstentheils herauskrystallisiren, neutralisirt dann die Flüssigkeit mit Essigsäure und vermischt sie mit ihrem doppeltem Volum 90 procentigem Alkohol. Das Ge-

1) Poggend. Ann. LXXIV, 115.

misch theilt sich dann in drei Schichten: die unterste ist ausgefällter Salpeter, die mittlere eine Lösung von salpetrigsaurem Kali in Wasser und die oberste eine Lösung von essigsaurem Kali in Alkohol. Durch Verdunsten der mittleren gelben Schicht über Schwefelsäure wird dann das Salz in undeutlichen, weissen Krystallen erhalten, welche leicht zerfliessen.

Salpetrigsaures Natron wird eben so, wie das Kalisalz bereitet, inzwischen bilden sich bei dem Zusatze von Alkohol nur zwei Schichten. Nach dem Verdunsten der untersten Schicht bis zur Trockne muss die trockne Masse der Luft zum Zerfliessen ausgesetzt werden, wobei nur das salpetrigsaure Salz Wasser anzieht und das salpetersaure Salz ungelöst zurückbleibt. Beim Verdunsten des zerflossenen Theils wird dann das Salz krystallisirt erhalten.

Salpetrigsaurer Baryt wird ebenfalls erhalten, wenn man salpetersauren Baryt angemessen schmilzt, die Masse in Wasser auflöst, aus der Lösung den freien Baryt durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und nun Alkohol hinzufügt. Das Salz bleibt dabei in dem Alkohol aufgelöst und wird beim Krystallisiren daraus in feinen nadelförmigen, regulären sechsseitigen Prismen und theils in kurzen dicken und tafelförmigen rhombischen Prismen erhalten.

Das *Strontiansalz* wird eben so, wie das Barytsalz bereitet. Es krystallisirt in Nadeln und zerfliesst langsam.

Das *Kalksalz* wird am besten durch Fällung einer warmen Lösung von dem Silbersalz mit Kalkwasser bereitet. In der Flüssigkeit bleibt jedoch immer noch etwas von dem Silberoxydsalz, weshalb Schwefelwasserstoff hineingeleitet werden muss. Aus der dann

filtrirten Flüssigkeit schiesst das Salz in Prismen an. Es zerfliesst leicht und ist in Alkohol auflöslich.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird erhalten, wenn man das Silbersalz mit weniger Salmiak zersetzt, als zu dieser Zersetzung erforderlich seyn würde, und dann den Rest des Silbers durch Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit niederschlägt. Es bildet nadelförmige Krystalle, welche an der Luft beständig sind.

Das *Talkerdesalz* wird ähnlich wie das Kalksalz dargestellt. Die Lösung muss dann, wie bei den meisten anderen dieser Salze, über Schwefelsäure verdunstet werden, damit sich das Salz darin nicht zersetze. Man erhält es dabei in Gestalt einer blättrigen Salzmasse, die leicht zerfliesst, sich beim Erwärmen leicht zersetzt und sich leicht in Alkohol auflöst.

Das *Silberoxydsalz* löst sich nach Fischer in 300 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Behandelt man etwas concentrirte Lösungen von salpetrigsaurem Silberoxyd mit einem Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali, so löst sich das erstere auf und beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme von höchstens 30 bis 40° schiesst daraus ein Doppelsalz von *salpetrigsaurem Silberoxyd-Kali* an in zwei verschiedenen Formen, welche beide rhombische Tafeln sind, die aber verschiedene Winkel haben. Es ist luftbeständig und hat eine hell gelbe Farbe. Durch Wasser wird es so zersetzt, dass sich das Kalisalz auflöst und das Silbersalz abscheidet.

Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Kali schlägt sich als ein weisses oder nur wenig gelb gefärbtes krystallinisches Pulver nieder, wenn man concentrirte Lösungen der beiden darin eintretenden Salze vermischt. Wird die Lösung in gelinder Wärme ver-

dunstet, so erhält man das Salz in grossen gelben Krystallen. Das Salz krystallisirt in dreierlei Formen: 1. in Prismen von 61°,5; 2. in rhombischen Tafeln, und 3. in *rothen* sechsseitigen Prismen. Die ersten Krystalle verwittern, aber nicht die beiden letzteren, welche luftbeständig sind.

Salpetrigsaures Bleioxyd-Kali krystallisirt in sechsseitigen Prismen, welche eine orangegelbe Farbe haben, wenn man das Kalisalz mit der Lösung von einem Bleisalz vermischt und die Flüssigkeit verdunstet. Es löst sich leicht in Wasser auf.

Salpetrigsaures Nickeloxydul-Kali bildet kleine, schön braunrothe Octaeder. Die Bildung dieses Salzes scheint von Umständen abzuhängen, die noch nicht völlig erforscht worden sind. Es löst sich mit grüner Farbe in Wasser auf.

Salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali wird leicht gebildet und als ein gelbes nicht krystallinisches und in Wasser unauflösliches Pulver niedergeschlagen, wenn man die Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit der Lösung von dem Kalisalze vermischt. Da man durch die Bildung dieses Salzes die Gegenwart von $\frac{1}{3000}$ Kobalt in einer Flüssigkeit entdecken kann, so schlägt Fischer vor, das salpetrigsaure Kali zur Scheidung des Kobalts von Nickel anzuwenden.

Säuren des Phosphors.

In dem verflossenen Jahre haben sich mehrere Chemiker mit einem allgemeineren Studium der verschiedenen Phosphorsäuren beschäftigt. Ungeachtet unsere Kenntnisse von diesen Säuren durch diese Untersuchungen bedeutend erweitert worden sind, so werden wir doch finden, dass es darin nicht an einander widersprechenden Angaben in den einzelnen Reactions-Verhältnissen mangelt, welche unläugbar darauf hindeuten, dass die näheren Verhältnisse bei

der Bereitung der Verbindungen nicht genauer beobachtet worden, und dass also noch wesentliche Lücken in diesen Untersuchungen auszufüllen übrig geblieben sind.

Allgemeine Charaktere derselben.

H. Rose[1]) hat hauptsächlich ein qualitatives Studium der Meta- und Pyro-Phosphorsäuren vorgenommen, und er hat dabei gezeigt, dass diese Säuren wesentlich von einander abweichende Eigenschaften besitzen, je nachdem sie auf eine ungleiche Weise dargestellt worden sind, während sie dabei die Sättigungscapacitäten behalten, welche beide Säuren charakterisiren. Was z. B. die Metaphosphorsäure oder, wie ich sie demnach nennen will, die aPhosphorsäure anbetrifft, so scheint sie in mehreren Unter-Modificationen auftreten zu können, namentlich 1. in der, welche durch Verbrennung des Phosphors in Sauerstoffgas gebildet wird, und welche ich mit $a^{1}\dddot{\overline{P}}$ bezeichnen will, 2. in der, welche in Graham's metaphosphorsaurem Natron enthalten ist, einem Salz, welches erhalten wird, wenn man saures phosphorsaures Natron oder phosphorsaures Ammoniumoxyd-Natron schmilzt und die geschmolzene Masse rasch abkühlen lässt. Dieses Salz ist zerfliesslich und ich werde die Säure darin mit $a^{2}\dddot{\overline{P}}$ bezeichnen. Diese Säuren unterscheiden sich wesentlich durch ihr ungleiches Verhalten gegen Chlorbarium, indem nämlich die Säure $a^{2}\dddot{\overline{P}}$ (wenn man sie durch Schwefelwasserstoff aus ihrem weissen Silbersalze abgeschieden hat) keinen Niederschlag mit Chlorbarium bildet, wiewohl nach längerer Zeit ein flockiger Niederschlag entsteht; aber Barytwasser giebt nachher einen Niederschlag, selbst wenn man nur so

1) Poggend. Ann. LXXVI, 1.

viel davon zusetzt, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt. Die Säure $\varepsilon^1\dddot{\overset{\cdot\cdot}{P}}$ giebt dagegen mit Chlorbarium sogleich einen Niederschlag, und es ist von der Säure ein bedeutender Ueberschuss erforderlich, um diesen Niederschlag aufzulösen; wird aber dann Barytwasser hinzugefügt, so wird der Niederschlag noch bedeutender. Das Natronsalz von $\varepsilon^2\dddot{\overset{\cdot\cdot}{P}}$ bildet in Chlorbarium einen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit sauer wird, und dieser Niederschlag löst sich, gleichwie auch die meisten dieser Säure, wieder auf, wenn man einen Ueberschuss von dem Natronsalz zusetzt. Alle Fällungen, welche durch das Natronsalz von $\varepsilon^2\dddot{\overset{\cdot\cdot}{P}}$ gebildet werden, haben ein gewisses ölartiges oder harziges Ansehen. Der Niederschlag welcher dadurch in salpetersaurem Silberoxyd gebildet wird, ist weiss und nach Weber's Analyse, für die er bei $+ 100^0$ getrocknet worden war, nach der Formel $\dot{A}g^9\varepsilon^2\dddot{\overset{\cdot\cdot}{P}} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Man ersieht also daraus, dass dieses Salz ein basisches ist, ein Umstand, welcher, wenn dasselbe auch bei dem Baryt-Niederschlage der Fall ist, eine Erklärung giebt, weshalb die Flüssigkeit bei der Bildung desselben eine saure Reaction bekommt. In einer klaren Lösung von Eiweiss entsteht sowohl durch die ε^1 als auch ε^2Phosphorsäure ein Niederschlag, aber das Natronsalz der ε^2Phosphorsäure fällt erst dann eine Lösung von Eiweiss, wenn man noch Essigsäure hinzusetzt. 3. findet sich eine eigenthümliche, dieser Klasse angehörende Säure in den unlöslichen Salzen, welche Maddrell dadurch dargestellt hat, dass er mehrere phosphorsaure Salze mit freier Phosphorsäure bis zu einer Temperatur von $+ 310^0$ erhitzte. Ich will diese Säure mit $\varepsilon^3\dddot{\overset{\cdot\cdot}{P}}$ bezeichnen. 4. Gehört hierher die Säure, welche

Fleitmann und Henneberg in Verbindung mit Natron erhielten, als sie phosphorsaures Ammoniumoxyd-Natron bis zum Schmelzen erhitzten und dann langsam zur Krystallisation erkalten liessen. Die Säure darin will ich mit ϵ^4Phosphorsäure bezeichnen. Das Natronsalz derselben unterscheidet sich von dem der Graham'schen oder der ϵ^2Phosphorsäure dadurch, dass das Salz der ϵ^4Phosphorsäure krystallinisch ist, während das Salz der ϵ^2Phosphorsäure eine amorphe Beschaffenheit hat. Das Salz der ϵ^4Phosphorsäure kann nämlich mit 4 Atomen Wasser krystallisirt erhalten werden, während das Salz der ϵ^2Phosphorsäure nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Ausserdem können die meisten Salze der ϵ^4Phosphorsäure, welche löslich sind, krystallisirt erhalten werden. Gegen Eiweiss verhält sich das Natronsalz der ϵ^4Phosphorsäure eben so wie das der ϵ^2Phosphorsäure, aber für sich fällt die Säure das Eiweiss sogleich. Wird das Silbersalz der ϵ^4Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bekommt man durch Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Natron das ursprüngliche Salz nach dem Verdunsten wieder.

Durch gelindes Glühen der gewöhnlichen Phosphorsäure (Berzelius' ^{c}Phosphorsäure) welche ich jedoch hier aus nachher anzuführenden Gründen $^\alpha$Phosphorsäure nennen will, kann man nach Rose Pyrophorsäure erhalten, welche ich hier $^\beta$Phosphorsäure nennen will. Wird aber das Glühen so strenge fortgesetzt, dass sich ein Theil der Phosphorsäure verflüchtigt, so erhält man eine Säure, welche der ϵ^2Phosphorsäure ähnlich ist. Rose hat selbst zuweilen durch ein gewisses rasches Erhitzen eine Säure erhalten, welche sich durch dieselben Eigenschaften charakterisirt, wie die ϵ^1Phosphorsäure. Im Zusammenhang

hiermit bemerkt Rose, dass er bei der Analyse der Phosphorsäure, welche längere Zeit geschmolzen worden war, immer eine wasserhaltige Säure erhalten habe, worin aber weniger Wasser enthalten war, als der Formel $\dddot{\text{P}} + \dot{\text{H}}$ entspricht. Er giebt ferner an, dass wasserfreie Phosphorsäure kein trocknes Ammoniakgas aufnimmt.

Was die Pyro- oder βPhosphorsäure anbetrifft, so glaubt Rose, dass davon zwei Modificationen existiren, von denen die *eine* in Verbindung mit Natron erhalten wird, wenn man nach Graham's Methode $\dot{\text{N}}\text{a}^2\dddot{\text{P}} + \dot{\text{H}}$ glüht, oder durch Zersetzung ihrer Salze. Die *zweite* wird dagegen in Verbindung mit Basen durch ein analoges Verfahren erhalten, wie zur Bereitung der ε^3phosphorsauren Salze, nämlich durch schwaches Erhitzen der Salze mit einem Ueberschuss von freier Phosphorsäure. Die erstere Säure, welche ich mit $\beta^1\dddot{\text{P}}$ bezeichnen will, ist bis jetzt am genauesten untersucht, während die letztere $= \beta^2\dddot{\text{P}}$ noch nicht studirt worden ist. Das Kupferoxydsalz der Säure $\beta^2\dddot{\text{P}}$ ist dem ε^3phosphorsauren Kupferoxyd vollkommen ähnlich; wird aber die Säure daraus durch Schwefelsäure abgeschieden, so besitzt die Lösung derselben alle die Eigenschaften, welche von der früher studirten Pyrophosphorsäure, unserer βPhosphorsäure beobachtet worden sind.

Gleichwie bei den verschiedenen εPhosphorsäuren hat Rose auch die Reactionen der β Phosphorsäure qualitativ geprüft, und er hat dabei die meisten Fällungen bestätigt, welche zuerst von Stromeyer angegeben worden sind, und welche nachher genauer von Persoz erforscht wurden, nämlich dass sich die Fällungen in einem Ueberschuss von dem βphosphor-

sauren Natron wieder auflösen. Die β Phosphorsäure, dargestellt durch Zersetzung des Bleioxydsalzes mit Schwefelwasserstoff, kann in Lösung mehrere Jahre lang aufbewahrt und selbst gekocht werden, ohne dass sie in die gewöhnliche α Phosphorsäure übergeht. Sie wird in diese erst dann verwandelt, wenn man sie mit einem grossen Ueberschuss von kaustischem oder kohlensaurem Alkali schmilzt, oder wenn man ihre Lösung mit einer anderen Säure, besonders mit Schwefelsäure erhitzt. Rose gibt an, dass die von Berzelius angegebene Fällung von Eiweiss durch die β Phosphorsäure unrichtig sei, indem er niemals einen Niederschlag habe erhalten können. Was die Reactionen im Uebrigen anbetrifft, so will ich davon nur anführen, dass Chlorbarium vollständig durch das Natronsalz der Säure gefällt wird und dass sich der Niederschlag nicht in einen Ueberschuss von dem Natronsalz wieder auflöst. Die Säure fällt salpetersaures Silberoxyd erst dann, wenn noch Ammoniak zugesetzt wird, wo dann ein weisser Niederschlag entsteht.

In Rücksicht auf die gewöhnliche oder die αPhosphorsäure bemerkt Rose, dass die Fällungen, welche mit ihr in Salzlösungen hervorgebracht werden, häufig in den Salzflüssigkeiten etwas löslich sind, worin die Fällung geschah. Beim Aufkochen fällt wohl etwas von dem so aufgelösten αphosphorsauren Salz nieder, aber dies löst sich dann beim Erkalten wieder auf. Hierdurch unterscheiden sich diese Lösungen von den analogen β phosphorsauren Lösungen, weil der Niederschlag, welcher durch Kochen in den letzteren erhalten wird, sich nicht beim Erkalten wieder auflöst. Rose bemerkt zuletzt, dass die von mir und Struve angegebene Reaction auf Phosphorsäure durch Molybdänsäure nur für die αPhosphorsäure geltend sei.

Salze der $^{\varepsilon 4}$Phosphorsäure.

Fleitmann und Henneberg[1]) haben einige Verbindungen der Phosphorsäure untersucht. Sie gingen dabei von der Salzmasse aus, welche durch starkes Erhitzen von phosphorsaurem Ammoniumoxyd-Natron erhalten wird. Man muss dabei ein Schmelzen der Masse vermeiden, dadurch, dass man die Masse, während sie noch sauer reagirt, von Feuer nimmt, zu Pulver zerreibt und dieses unter Umrühren weiter erhitzt. Diese Operation muss jedoch unterbrochen werden, so lange sie noch sauer reagirt. Man erhält dann ein Gemenge von zwei Natronsalzen, von denen sich das eine sehr leicht in Wasser auflöst. Wird daher die Salzmasse mit kaltem Wasser behandelt und durch dieses das leicht lösliche Salz ausgezogen, so erhält man beim Verdunsten der Lösung ein *Natronsalz*, welches im triklinometrischen System in Gestalt von geschobenen rhombischen Prismen krystallisirt. Es löst sich in $4\frac{1}{2}$ Theil kaltem Wasser, schmeckt kühlend, rein salzig und ganz verschieden von Graham's Salz. In kalter Lösung erhält es sich lange Zeit, aber durch Kochen der Lösung wird es leicht zersetzt, worauf es dann sauer reagirt. In Alkohol ist es unlöslich, aber es löst sich etwas in verdünntem Spiritus. Es ist nach der Formel $\dot{N}a^{3\varepsilon 4}\dddot{P} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt. Bei $+ 100^{0}$ und über Schwefelsäure verliert es $11\frac{1}{2}$ Atom von seinem Krystallwasser, welches überhaupt 26 Procent darin ausmacht.

Fleitmann und Henneberg haben gefunden, dass das geschmolzene Graham'sche metaphosphorsaure Natron, welches durch Schmelzen von phosphorsaurem Ammoniumoxyd-Natron erhalten wird, auf trocknem Wege wieder zu $^{\varepsilon 4}$phosphorsaurem Natron

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 304.

zurückgeführt werden kann, wenn man grössere Mengen davon in einem Platintiegel schmilzt, den man in mehrere hessische Tiegel eingesetzt hat, und dann sehr langsam erkalten lässt. Man erhält dann eine schöne krystallisirte Salzmasse, die sich beim Behandeln mit warmem Wasser in einem nicht zu grossen Ueberschuss in 2 Schichten theilt, von denen der gelöste Theil die grössere Quantität ausmacht und das krystallisirbare oder ε^4 phosphorsaure Natron enthält.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{A}g\,\varepsilon^{4}\ddot{\bar{P}} + 2\dot{H}$, wird rein erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd versetzt, worauf es dann allmälig auskrystallisirt. In grösseren Krystallen, aber etwas Natronhaltig wird es erhalten, wenn das Natronsalz bei der Bereitung im Ueberschuss vorhanden ist. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an. Das Salz löst sich in 60 Theilen kaltem Wasser. Dieses Salz soll aus einer durch Salpetersäure sehr sauren Flüssigkeit unverändert anschiessen.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b^{3}\,\varepsilon^{4}\ddot{\bar{P}} + 3\dot{H}$, krystallisirt eben so wie das vorhergehende, aber es ist in Wasser weniger löslich wie dieses. Man erhält es auf ähnliche Weise wie das Silberoxydsalz. Wendet man essigsaures Bleioxyd zur Bereitung an, so erhält man eine basische Verbindung, während die Flüssigkeit eine saure Reaction bekommt.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}a^{3}\,\varepsilon^{4}\ddot{\bar{P}} + 6\dot{H}$, wird erhalten, wenn man die Lösung des Natronsalzes mit einer concentrirten Lösung von Chlorbarium im Ueberschuss vermischt, den dabei zuerst entstandenen Niederschlag abfiltrirt und die durchgegangene Flüssigkeit der Krystallisation überlässt. Dann schiesst das Salz in schö-

nen, geschobenen, rhombischen Prismen an. Bei + 100° verliert es $\frac{1}{8}$ von seinem Krystallwasser, erhitzt man es längere Zeit im Wasserbade, so nimmt es, gleichwie die meisten übrigen dieser Salze eine saure Reaction an. Ein *ε^4phosphorsaures Baryt-Natronsalz*, welches der Formel $\dot{N}a^3\,\varepsilon^4\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{B}a^3\,\varepsilon^4\ddot{\ddot{P}} + 24\dot{H}$ entspricht, wird erhalten, wenn man bei der Fällung des Chlorbariums mit dem Natronsalz das letztere im grösseren Ueberschuss anwendet. Es krystallisirt in sternförmigen Büscheln und ist in Wasser weit leichter löslich als das Barytsalz. Bei + 100° verliert es 5 Atome Wasser.

Fleitmann und Henneberg richten mit Grund eine besondere Aufmerksamkeit auf die Wasserquantität, welche bei + 100° aus dem Natronsalz und dem Barytsalz weggeht, und welche nach den älteren Formeln: $\dot{N}a\,\ddot{\ddot{P}} + 4\dot{H}$ und $\dot{B}a\,\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$ einer gebrochnen Atomzahl entsprechen würde, und sie suchen daher diese Abnormität dadurch zu erklären, dass sie die in diese Formeln eintretenden Atomzahlen mit 6 multipliciren. Dadurch stellt sich dann diese Säure als eine 6 basische Säure heraus, und die allgemeine Formel als Ausdruck der Zusammensetzung ihrer Salze wird = $6\dot{r} + 6\ddot{\ddot{P}}$, worin das $\dot{r}$ die Verbindung von 1 Atom Radical mit 1 Atom Sauerstoff ausdrückt. Multiplicirt man auf dieselbe Weise die einfachen Atome in den sogenannten 2 und 3 basischen (Berzelius' b und c —, nach mir β und α) Phosphorsäuren mit der Zahl 6, so werden die Salze derselben = $6\dot{r} + 3\ddot{\ddot{P}}$ und $6\dot{r} + 2\ddot{\ddot{P}}$. Die Ursache der verschiedenen chemischen Verhältnisse dieser Säuren liegt nach dieser Ansicht dann darin, dass sich die Phosphorsäure darin entweder in Gestalt von 2-, 3- oder 6

atomiger Säure befindet. Geht man von einer solchen Erklärung der chemischen Verhältnisse dieser Säuren aus, so würden doch wahrscheinlich noch zwei Phosphorsäure-Glieder zu entdecken übrig geblieben sein, von denen das eine in seine Salze als $6\dot{r} + 4\dddot{\bar{P}}$ und das andere als $6\dot{r} + 5\dddot{\bar{P}}$ eintreten müsste. Durch Vermischung von ε-(welchem ε Salz?) und αphosphorsaurem Natron in gehörigen Verhältnissen haben Fleitmann und Henneberg, indem sie das Gemisch eine Zeitlang unter Umrühren geschmolzen erhielten, damit übereinstimmende Verbindungen dargestellt.

γ Phosphorsäure. Sesqui-Phosphorsäure.

Die Elemente für das Salz $6\dot{Na} + 4\dddot{\bar{P}}$ schmelzen dabei leicht zusammen und werden nach der Vereinigung strengflüssiger. Beim Erkalten erstarrt die Verbindung zu einer undurchsichtigen weissen Krystallmasse. Da sich das Salz in seiner Lösung leicht zersetzt, so muss es vor der Behandlung mit Wasser pulverisirt und dann mit etwas weniger heissem Wasser übergossen werden, als zur vollständigen Lösung der ganzen Quantität erforderlich ist. Wenn man dann das Ungelöste abfiltrirt und die Lösung 12—24 Stunden lang über Schwefelsäure stehen lässt, so schiesst daraus ein weisses körniges Salz an, welches sich unter einem Microscope aus dünnen Blättern bestehend zeigt. Man lässt die Mutterlauge abtropfen und wäscht die Krystalle mit wenig Wasser nach. Das so erhaltene Salz, welches Fleitmann und Henneberg jedoch nur in geschmolzenem Zustande analysirt haben, fanden diese Chemiker so zusammengesetzt, dass es mit der Formel $6\dot{Na} + 4\dddot{\bar{P}}$ repräsentirt werden kann. Die Lösung dieses Salzes in Wasser zersetzt sich leicht in $\dot{Na}^2\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{P}}$, welches leicht auskrystallisirt und in $\dot{Na}\dot{\bar{H}}^2\dddot{\bar{P}}$, welches als leichtlösliches saures Salz in der Auflö-

sung zurückbleibt. Versucht man diese Natron-Verbindung dadurch darzustellen, dass man entsprechende Proportionen von ε- und β phosphorsaurem Salz zusammen auflöst und also nicht schmilzt, so bildet sie sich nicht, weil dann aus der Lösung nur β phosphorsaures Natron $= \dot{N}a\beta\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 10\dot{H}$ auskrystallisirt. Diese letzte Thatsache beweist unläugbar, dass sich die angewandten ε- und β phosphorsauren Salze von Natron nicht leicht durch blosse Lösung zu dem Salz $6\dot{N}a + 4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ vereinigen, welches Salz Fleitmann und Henneberg darzustellen sich bemüheten. Aber man würde hierbei doch den Einwand machen können, dass wenn sich der darin eintretende Phosphor in den (zur Darstellung des neuen Salzes angewandten) primitiven Salzen in ungleichen allotropischen Modificationen befindet, es nicht entschieden ist, dass sie sich durch blosse Lösung mit einander vereinigen, dass sie aber dagegen durch Schmelzen in einen gleichartigen allotropischen Zustand versetzt werden. Die freiwillige und leichte Zersetzung, welche das durch Schmelzen ursprünglich hervorgebrachte Salz erleidet, wenn es sich in einer Lösung befindet, scheint mir ein grosses Hinderniss für eine unbedingte Annahme zu sein, dass es etwas anderes als ein Doppelsalz sei. Hiermit will ich jedoch keineswegs die Existenz einer so in ihre Salze eintretenden Phosphorsäure in Abrede stellen, welche diese Formel voraussetzt, sondern ich halte es vielmehr für sehr wahrscheinlich, dass eine solche Säure existirt, und dass die hier angegebene ein Beispiel dafür ist, *aber glauben ist etwas anderes als wissen.* Inzwischen haben Fleitmann und Henneberg eine Bestätigung für die Existenz eines solchen Salzes darin zu finden geglaubt, dass saures β (pyro-) phosphorsaures Natron, wenn man es einer

Temperatur von + 220° aussetzt, die Hälfte seines Wassergehalts verliert, und dann ein Salz übrig bleibt, dessen Zusammensetzung sie mit der Formel $\dot{Na}^4\dot{H}^2\dddot{P}^4$ repräsentiren, wobei sie jedoch die Bemerkung hinzufügen, dass nur β phosphorsaures Silberoxyd niedergeschlagen worden sei, als sie versucht hätten, daraus das entsprechende Silbersalz darzustellen. Die auf diese Weise dargestellte neue, von anderen Phosphorsäuren durch ihre Sättigungscapacität abweichende Säure nennen Fleitmann und Henneberg *Sesquiphosphorsäure*. Ich will sie γ Phosphorsäure nennen, aus Gründen, die ich im Folgenden entwickeln werde, und sie mit dem Symbol $\gamma\dddot{P}$ bezeichnen. Durch Fällung des Natronsalzes haben Fleitmann und Henneberg die Verbindungen der γ Phosphorsäure mit Silberoxyd, Talkerde, Baryterde, und Kalkerde dargestellt. Alle diese Salze wurden dann analysirt mit Resultaten, die mit der berechneten Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmten. Gewöhnlich fanden sie jedoch einen Ueberschuss an Base darin, welchen Umstand sie inzwischen von der leichten Zersetzbarkeit der Salze abhängig erklären.

ϑ Phosphorsäure.

Das zweite Phosphorsäure-Glied, welches in der vorhin angeführten Reihe fehlte, oder dasjenige, welches Salze nach der Formel $6\dot{r} + 5\dddot{P}$ bildet, haben sie ebenfalls in Verbindung mit Natron auf dieselbe Weise, wie das γ phosphorsaure Natron, dargestellt, d. h. durch Zusammenschmelzen gehöriger Proportionen von ε- und β phosphorsaurem Natron. Dieses Natronsalz der nur erst problematisch dargestellten Säure schiesst aus seiner Lösung nicht so leicht an, wie das γ phosphorsaure Salz. Ich will diese Säure ϑ Phosphorsäure nennen, sie mit $\vartheta\dddot{P}$ bezeichnen und zeigen,

wie ihre Salze gedeutet werden müssen. Fleitmann und Henneberg haben nur das Silbersalz derselben analysirt, und sie bemerken darüber, dass es sich mit der grössten Leichtigkeit in einem Ueberschuss von dem Natronsalz auflöse.

Constitution der Phosphorsäuren.

Im Vorhergehenden habe ich über eine Menge von schönen Thatsachen Bericht erstattet, welche von einigen Chemikern theils nur angedeutet und theils aber auch genauer verfolgt und erforscht worden sind. Da ich dabei nicht auf die theoretische Ansicht über die Natur der Phosphorsäuren eingehen konnte, welche von Fleitmann und Henneberg vorgelegt worden ist, so muss ich natürlich dafür Gründe vorbringen und wo möglich eine andere Ansicht aufstellen, welche eben so unter einem allgemeinen Gesichtspunkte über die Verbindungs-Verhältnisse dieser Säuren Rechenschaft gibt. Der erste Einwurf, welchen ich dann gegen Fleitmann's und Henneberg's Theorie zu machen habe, besteht darin, dass mir die Annahme höchst gewagt erscheint, dass eine Säure 6 Atome Base sättige. Wir kennen allerdings sowohl in der unorganischen als auch in der organischen Chemie mehrere Säuren, welche 2 und andere, die gerade die Phosphorsäure und Arseniksäure betreffen, welche 3 Atome Base sättigen, welchen beiden letzteren Säuren nur einige wenige organische Säuren dürften angereiht werden können, aber über deren Natur gerade dieser Sättigungsgrad eine Veranlassung zu der Vermuthung gibt, dass sich zwei oder drei andere Säuren zusammen gepaart haben, um eine zusammengesetzte Säure zu bilden, worin jede der darin eingetretenen Säuren ihre Sättigungscapacität behält. Ein Stimmrecht für die Entscheidung dieser Fragen kann also bei der gegenwärtigen Entwickelung der Wissen-

schaft noch nicht den letzteren in demselben Grade eingeräumt werden, wie den unorganischen Säuren. Eine weitere Ausdehnung der Sättigungscapacität der Säuren darf daher nicht eher geschehen, als bis man sich genau umgesehen hat, ob nicht Erklärungen aus gewissen Erscheinungen, analog dem, was wir schon mit Sicherheit wissen, gegeben werden können, und die Wissenschaft im Ganzen kann nur dann einen Gewinn haben, wenn wir erst nach einem höchst hartnäckigen Streit von dem Felde abweichen, welches bis jetzt erobert worden ist und welches bisher so schöne Materialien für eine weitere Cultur desselben dargeboten hat. Einen Schritt, unsere Hypothesen bis zu einer Annahme auszudehnen, dass 6 basische Säuren existiren, kann ich also nicht für einen richtigen halten, um so viel mehr, da wir (wenn nur ein Factum, welches nicht sogleich völlig erklärt werden kann, vorliegt, um danach das Ganze zu entscheiden) dann nicht einsehen können, wo die Mehrbasicität ihr Ende haben soll. Eine genauere Auffassung dieses Theils lehrt jedoch, was wahrscheinlich auch alle wissenschaftlichen Chemiker einräumen werden, dass darin ein wichtiger Umstand für die Entwickelung der Wissenschaft liegt.

Ein zweiter Einwurf betrifft den Umstand, dass nach Fleitmann's und Henneberg's Ansicht die 6 Basicität in allen Säuren des Phosphors beibehalten bleiben sollte, ungeachtet die Phosphorsäure dabei in Betreff der Atomzahl veränderlich sein und theils zu $2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$, theils zu $3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$, $4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$, $5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$ und $6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$ in Verbindungen eintreten könnte. Ich kann nicht umhin, einen solchen Umstand als im höchsten Grade sonderbar finden. Wollten wir eine solche Deutung annehmen, so würden wir unläugbar sehr bald mit den Fragen hervor-

treten müssen: Worin besteht die Ursache, dass sich die Säure in $6\dot{r} + 6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, gleichwie in allen den anderen Salzen, sich so leicht von selbst theilt und in mehrere Atome von einer Säure zerfällt, welche in ihren Salzen nach der Formel $6\dot{r} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ eintritt? Welche Ursache ist wohl vorhanden, dass die Säure in $6\dot{r} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ durch Glühen so leicht in die anderen übergehen kann? Um sich aus einer Schwierigkeit herauszuhelfen, ist man also in eine noch misslichere Lage gerathen, und dieselbe Frage, auf die man im Anfange stiess, ist dennoch wieder zu stellen, wiewohl in einer anderen Sprache ausgedrückt.

Die Hypothese, welche Berzelius aufgestellt hat und an welche ich hier erinnere, scheint mir in unserem Falle die einzig richtige zu sein, nach welcher nämlich die Pyro- und Metaphosphorsäuren nichts anderes sind, als gewöhnliche Phosphorsäure, verbunden mit verschiedenen Atomen wasserfreier Phosphorsäure. Suchen wir nun von einem solchen Gesichtspunkte ausgehend alle bis jetzt sowohl bewiesenen als auch hypothetisch angenommenen Phosphorsäuren zusammen zu stellen, so bekommen wir folgende Reihen für ihre Salze, worin ich mit S die gewöhnliche Phosphorsäure bezeichnen will, wie diese in ihren Salzen nach der Formel $\dot{r}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ eintritt, und mit $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ die wasserfreie Phosphorsäure.

$\dot{r}^3 S$ (gewöhnliche c-) α Phosphorsäure.

$2\dot{r}^3 S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ (Pyro-, 2 basische, b-) β Phosphorsäure.

$2\dot{r}^3 S + 3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ (Fleitmann's und Henneberg's unbenannte Phosphorsäure) ϑ Phosphorsäure.

$\dot{r}^3 + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ (Meta- einbasische, a-) ϵ Phosphorsäure.

Diesen kann wahrscheinlich noch eine Säure an-

gereiht werden, die aber noch nicht genauer studirt worden ist, jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach in der strenge geglüheten Phosphorsäure vorkommt, worin Rose einen geringeren Wassergehalt fand, als der Formel $\dot{H}\dddot{\ddot{P}}$ entspricht. Bestätigt sich diese Vermuthung von der Rose'schen geglühten Säure, so ist sie wahrscheinlich in ihren Salzen $= \dot{r}^3\ddot{S} + 3\ddot{\ddot{P}}$.

Diese theoretische Ansicht enthält nichts Ungewöhnliches, wenn nicht die Existenz einer dreibasischen Säure. Nachdem jedoch eine solche einmal eingeräumt worden ist, schliesst sie im Uebrigen keine andere Neuheit ein, als dass diese Säure sich mit ungleichen Quantitäten von wasserfreier Phosphorsäure paaren kann, mit Beibehaltung ihrer ursprünglichen Sättigungscapacität. Das Zweifelhafte trifft also nur die β und γ Säuren, über welche zukünftige in dieser Richtung angestellte Untersuchungen entscheiden müssen, ob nicht ihre Salze zwei verschiedene Säuren enthalten. Die Bildung der verschiedenen Phosphorsäuren durch Glühen wird inzwischen nach der oben angeführten Ansicht sehr gut erklärt, weil man dabei nur einzuräumen braucht, dass sich dabei nur immer mehr wasserfreie Phosphorsäure bildet und sich diese dann mit nicht veränderter αPhosphorsäure paart, alles je nachdem die Temperatur gesteigert und durch diese mehr oder weniger Wasser ausgetrieben worden ist. Man sieht ferner ein, weshalb das Glühen mit einem Ueberschuss an Alkali die an wasserfreier Säure reicheren Phosphorsäuren in die αPhosphorsäure umsetzt, indem das Vereinigungsstreben der gepaarten Säure dabei aufgehoben wird. Dass ausserdem die wasserfreie Säure durch Schmelzen ein völlig gesättigtes Salz mit einer Base auf trocknem Wege ein-

gehen kann, hat ihre völlige Analogie in allen den Verbindungen, welche die Kieselsäure unter ähnlichen Verhältnissen bildet.

Was aber die Salze der verschiedenen Phosphorsäuren anbetrifft, so muss die Erklärung derselben eine ganz andere werden. Vorausgesetzt, dass sie bei zukünftigen Untersuchungen sich alle als unter sich in den Eigenschaften verschieden und als nach der Formel $\dot{r}^3 + 2\ddot{P}$ zusammengesetzt bestätigen sollten, so können sie wahrscheinlich nichts anderes sein, als Oxydationsgrade von Phosphor, der sich darin in einem ungleichen allotropischen Zustande befindet. Gleichwie im Vorhergehenden 4 verschiedene Säuren angegeben worden sind, kennen wir auch 4 ungleiche Modificationen von Phosphor, nämlich 1) den weissen, klaren und durchsichtigen Phosphor; 2) den gelben Phosphor; 3) den schwarzen Phosphor und 4) den durch Schrötters neu'sten und schönen Untersuchungen dargestellten rothen Phosphor. Allerdings ist es nur die erste und letzte Modification, deren Darstellung im reinen Zustande wir in unserer Gewalt haben, und deren Verhalten bei der Oxydation wir demnach genauer studiren können. Nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen ist es wohl eine Schwierigkeit, ja eine Unmöglichkeit, den allotropischen Zustand eines gewissen Körpers zu enträthseln, welcher in einen seiner Oxydationsgrade eintritt, und es muss dabei auch wohl eingeräumt werden, dass das Radical selbst gerade während der Oxydation solche Veränderungen in seinem Innern erfahren kann, dass es sich dabei aus dem einen allotropischen Zustand in einen anderen umsetzen kann. Inzwischen sind in dieser Beziehung noch keine Untersuchungen mit aller Sorgfalt ausgeführt worden, und wir müssen da-

her hoffen, dass immer ein Umstand in Zukunft hervortreten wird, welcher Aufklärungen gibt, die sich nach dieser Richtung hin anwenden lassen, und wodurch wenigstens starke Veranlassungen gewonnen werden können für die Annahme, dass der eine oder der andere allotropische Zustand in einen gewissen Oxydationsgrad eingetreten sei.

β Phosphorsaure (Pyrophosphorsaure) Salze.

Schwarzenberg[1]) hat die βphosphorsauren (pyrophosphorsauren) Salze genauer studirt.

Das *neutrale Kalisalz* = $2\dot{K}^5 S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 9\dot{\overline{H}}$ $\dot{K}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 3\dot{\overline{H}}$ Schwarzenberg) wird erhalten, wenn man eine Lösung von der αPhosphorsäure nur mit so viel Kali vermischt, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirt, dann Alkohol zufügt und das Gemisch ruhig stehen lässt, wobei sich dann im Laufe von 24 Stunden ein dicker Syrup abscheidet, den man für sich sammelt und glüht. Die geglühete Masse wird dann mit Wasser behandelt, welches das βphosphorsaure Kalisalz auflöst und das εphosphorsaure Salz ungelöst zurücklässt. Die Lösung in Wasser reagirt alkalisch und schiesst über Schwefelsäure zu einer weissen strahligen Masse an. Die Lösung des Salzes in Wasser kann gekocht werden, ohne dass sich die Säure darin durch das Kochen umwandelt, kocht man sie aber mit einem Zusatz von Kali, so geht das Salz in αphosphorsaures über. Bei + 100° verliert das Salz $\frac{1}{3}$ von seinem Wasser, das zweite $\frac{1}{3}$ bei + 180° und das letzte $\frac{1}{3}$ erst bei + 300°. Es schmilzt im Glühen und zieht leicht Wasser an. Ein *saures Kalisalz* = $(2\dot{K}S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}) + (2\dot{\overline{H}}^3 S + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}})$ wird gebildet, wenn man das neutrale Salz in Essigsäure auflöst und die

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 133.

Lösung mit Alkohol vermischt, wodurch es sich dann in Gestalt eines Syrups abscheidet, der über Schwefelsäure zu einer festen Masse eintrocknet. Es ist zerfliesslich und kann in Lösung gekocht werden, ohne dass es sich in *a*phosphorsaures Salz umsetzt. Uebersättigt man die Lösung dieses Salzes mit Ammoniak, und verdunstet man dann die Flüssigkeit über einem Gemenge von kaustischem Kalk und Salmiak, so erhält man ein zerfliessendes Salz, welches sich als ein *saures Kali-Ammoniumoxydsalz* herausstellte, zusammengesetzt nach der Formel $2(\dot{K}^3S + \ddot{\ddot{P}}) + (\dot{A}m^3S + \ddot{\ddot{P}}) + (2\dot{H}^3S + \ddot{\ddot{P}}) + 6\dot{H}$. Durch Kochen geht es leicht in *a*phosphorsaures Salz über.

Saures βphosphorsaures Natron $(2\dot{N}a^3S + \ddot{\ddot{P}}) + (2\dot{H}^3S + \ddot{\ddot{P}})$, welches schon nach Graham's Untersuchungen bekannt war, erhielt Schwarzenberg dadurch, dass er das neutrale Salz in Essigsäure auflöste und dann Alkohol zusetzte, wodurch es sich dann krystallinisch absetzte. Man erhält es in grösseren Krystallen, wenn man Alkohol zu der Lösung desselben in Wasser setzt. Die Lösung kann gekocht werden, ohne dass das Salz darin sich zersetzt. Ein Kali-Natronsalz $(2\dot{K}^3S + \ddot{\ddot{P}}) + (2\dot{N}aS^3 + \ddot{\ddot{P}}) + 72\dot{H}$ wird erhalten, wenn man die Lösung des sauren Salzes mit kohlensaurem Kali vermischt. Beim Concentriren erstarrt alles am Ende zu einem Magma von Krystallen, welche klinorhombische Prismen zu sein scheinen.

Das *neutrale Ammoniumoxydsalz*, $2\dot{A}m^3S + \ddot{\ddot{P}}$, wird erhalten, wenn man die Säure mit Ammoniak übersättigt und dann Alkohol hinzufügt, worauf sich das Salz in kleinen Nadeln absetzt, die sich zu Blättern vereinigen. Es ist leicht löslich in Wasser. Durch

Kochen geht es in ein saures βphosphorsaures Salz über, während Ammoniak davon weggeht. Durch Kochen mit Ammoniak verwandelt es sich in αphosphorsaures Salz. Das *saure Salz* $(2\dot{A}m^3S + \dddot{P}) + (2\dot{H}^3S + \dddot{P})$ wird ähnlich wie das saure Kalisalz erhalten, nämlich durch Auflösen des neutralen Salzes in Essigsäure und Vermischen der Lösung mit Alkohol, wodurch es sich dann in Gestalt eines Syrups abscheidet, welcher sich nach einiger Zeit in kleine Krystallblätter verwandelt. Es löst sich leicht in Wasser und die Lösung kann gekocht werden, ohne dass sich das Salz darin zersetzt. Ein *Natron-Ammoniumoxydsalz* $= (2\dot{N}a^3S + \dddot{P}) + (2\dot{A}m^3S + \dddot{P}) + 30\dot{H}$, wird erhalten, wenn man das saure Natronsalz mit Ammoniak sättigt und dann die Flüssigkeit über einem Gemenge von Kalk und Salmiak verdunstet, wobei es in Prismen krystallisirt.

Das *Barytsalz*, $2\dot{B}a^3S + \dddot{P} + 3\dot{H}$, wie es nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ zusammengesetzt ist, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Chlorbarium mit dem Natronsalz fällt, oder wenn man die Säure mit Barytwasser versetzt. Es ist amorph, wenig löslich in Wasser, aber reichlicher in Salpetersäure und in Chlorwasserstoffsäure. In Essigsäure und in βphosphorsaurem Natron ist es unauflöslich.

Das *Strontiansalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^0 = 2\dot{S}r^3S + \dddot{P} + 3\dot{H}$, schlägt sich amorph nieder, wenn man salpetersauren Strontian in der Kälte mit dem Natronsalz vermischt. Sind die Flüssigkeiten vor dem Vermischen erwärmt worden, so schlägt es sich krystallinisch nieder. Es verhält sich sonst eben so wie das Barytsalz.

Das *Kalksalz*, getrocknet bei $+ 100^0 = 2(2\dot{C}a^3S$

$+ \dddot{P}) + 9\dot{H}$, schlägt sich amorph nieder, wenn man eine Lösung von Chlorcalcium mit βphosphorsaurem Natron vermischt; löst man aber diesen Niederschlag in schweflige Säure enthaltendem Wasser und wird diese Lösung dann erwärmt, so scheidet sich das Kalksalz in Gestalt einer krystallinischen Kruste auf der Oberfläche der Flüssigkeit in dem Maasse ab, wie die schweflige Säure davon wegdunstet. Das krystallinische Salz, welches eben so zusammen gesetzt ist, wie das amorphe, enthält die Säure in Gestalt von βPhosphorsäure, weil sich weisses βphosphorsaures Silberoxyd niederschlägt, wenn man es mit salpetersaurem Silberoxyd übergiesst. Die Löslichkeits-Verhältnisse dieses Salzes sind dieselben, wie die des Barytsalzes. Bei $+ 110^0$ verliert es $\frac{1}{8}$ von seinem Wassergehalt.

(Baer[1]) giebt an, dass wenn man eine Lösung von βphosphorsaurem Natron mit Chlorcalcium fällt, sich der gebildete Niederschlag in Essigsäure auflöst, wiewohl etwas schwieriger, wie der, welcher durch αphosphorsaures Natron gebildet wird. Aus der Lösung in Essigsäure setzt sich nach einiger Zeit ein βphosphorsaures Kalksalz in Krystallen ab, deren Zusammensetzung der Formel $2\dot{C}a^3S + \dddot{P} + 12\dot{H}$ entsprechend gefunden wurde.

Wird Chlorcalcium mit einem grossen Ueberschuss von βphosphorsaurem Natron gefällt und der Niederschlag eine Zeitlang mit der Natronsalz-haltigen Flüssigkeit in Berührung gelassen, welche sogleich nach der Fällung immer alkalisch reagirt, so verschwindet die alkalische Reaction, der Niederschlag nimmt ein krystallinisches Ansehen an und er ist dann nach der

1) Poggend. Ann. LXXV, 152.

Formel $(2\dot{C}a^3S + \ddot{P}) + (2\dot{N}a^3S + \ddot{P}) + 12\dot{H}$ zusammengesetzt. Dieses Doppelsalz kann jedoch besser dadurch bereitet werden, dass man Chlorcalcium unter fortwährendem Umrühren in einen Ueberschuss von βphosphorsaurem Natron tropft. Bei den Versuchen, auf ähnliche Weise die Doppelsalze von βphosphorsaurem Baryt, Strontian und Talkerde mit βphosphorsaurem Natron darzustellen, zeigte es sich, dass in den gebildeten Fällungen wohl Natron enthalten war, dass sich aber die Quantität davon so geringe und variirend herausstellte, dass man sie nicht für eigentliche chemische Doppelsalze erklären kann).

Das *Talkerdesalz,* nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ $= \dot{M}g^3S + \ddot{P} + 9\dot{H}$, fällt amorph und dem Thonerdehydrat ähnlich aussehend nieder, wenn man schwefelsaure Talkerde und βphosphorsaures Natron mit einander vermischt. Mit schweflige Säure enthaltendem Wasser kann es eben so, wie das Kalksalz, krystallinisch erhalten werden. Es ist etwas löslich in Wasser, und vollkommen löst es sich in Salpetersäure, Salzsäure und in βphosphorsaurem Natron. Die Talkerde löst sich in saurem βphosphorsaurem Natron auf, aber beim Erwärmen der Lösung scheidet sich βphosphorsaure Talkerde so beschaffen ab, dass sie gelatinirter Kieselsäure ähnlich aussieht.

Das *Thonerdesalz,* nach dem Trocknen bei $+ 100^0 = 2\ddot{A}lS + \ddot{P} + 10\dot{H}$, schlägt sich amorph und dem Thonerdehydrat ähnlich aussehend nieder, wenn man das Natronsalz zu einer Lösung von sublimirtem Chloraluminium setzt. Es löst sich in Mineralsäuren, βphosphorsaurem Natron und in schweflige Säure enthaltendem Wasser, aber aus dem letzteren scheidet es sich nicht krystallinisch wieder ab. Das

neutrale Thonerdesalz wird auch von Kali und von Ammoniak aufgelöst. Löst man das gefällte neutrale Salz in Chlorwasserstoffsäure auf und setzt man dann Ammoniak hinzu, so löst sich das dadurch abscheidende Salz nicht auf, was davon herrührt, dass ein basisches Salz abgeschieden wurde, welches in Ammoniak unauflöslich ist.

Das *Chromoxydsalz*, nach dem Trocknen bei + 130° = $2\ddot{\bar{C}}r\dddot{S} + \ddot{\ddot{\bar{P}}} + 7\dot{\bar{H}}$ fällt mit schmutzig rother Farbe nieder, wenn man das Natronsalz zu einer Lösung von Chromalaum bei gewöhnlicher Temperatur setzt, aber mit hellgrüner Farbe, wenn man die Lösungen der Salze siedend heiss vermischt. Es löst sich in Mineralsäuren, in $^{\beta}$phosphorsaurem Natron und in schweflige Säure enthaltendem Wasser, scheidet sich aber aus der Lösung in dem letzteren amorph wieder ab. Bei + 100° nimmt es eine dunklere Farbe an, die aber beim Erkalten wieder heller wird.

Das *Manganoxydulsalz*, nach dem Trocknen bei + 100° = $2\dot{M}n^{3}S + \ddot{\ddot{\bar{P}}} + 9\dot{\bar{H}}$, fällt amorph nieder, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit dem Natronsalz versetzt, aber durch Auflösen in schweflige Säure enthaltendem Wasser kann es krystallisirt erhalten werden. Wird die Lösung in dem letzteren gekocht, so erhält man dieses Salz in schönen glänzenden Blättern. Es wird von $^{\beta}$phosphorsaurem Natron aufgelöst, und es verliert $\frac{1}{3}$ des darin gebundenen Wassers bei + 120°.

Das *Zinkoxydsalz*, nach dem Trocknen bei + 100° = $2(2\dot{Z}n^{3}S + \ddot{\ddot{\bar{P}}}) + 9\dot{\bar{H}}$, schlägt sich amorph, voluminös und dem Thonerdehydrat ähnlich aussehend nieder, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit $^{\beta}$phosphorsaurem Natron versetzt. Wird

das Salz in schweflige Säure enthaltendem Wasser aufgelöst, so kann es daraus krystallisirt erhalten werden. Es löst sich in Säuren und in Kali auf. Setzt man Alkohol zu der Lösung desselben in Wasser, so scheidet sich daraus eine syrupartige Masse ab. Beim Glühen in Wasserstoffgas werden daraus Zink und $\ddot{\text{P}}$ sublimirt, während Phosphorwasserstoffgas weggeht. Der Rückstand enthält dann $\dot{\text{Z}}\text{n}$ und $\dddot{\text{P}}$.

Das *Cadmiumoxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^0 = 2\dot{\text{C}}\text{d}^3\text{S} + \dddot{\text{P}} + 6\dot{\text{H}}$, fällt als schwerer Niederschlag nieder, löst sich in Ammoniak und in dem $^\beta$phosphorsauren Natron auf, aber nicht in Kali. In Wasserstoffgas verhält es sich ähnlich wie das Zinksalz. Durch Auflösen in schweflige Säure enthaltendem Wasser kann es krystallisirt erhalten werden.

Das *Eisenoxydulsalz* fällt weiss und amorph nieder. In der Luft wird es zuerst grün und darauf braun.

Das *Eisenoxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 110^0 = 2\dddot{\text{F}}\text{eS} + \dddot{\text{P}} + 9\dot{\text{H}}$, fällt weiss mit einem Stich ins Gelbe nieder, wenn man die Lösung von sublimirtem Eisenchlorid mit dem Natronsalz vermischt. Nach der Ausfällung ist die Flüssigkeit neutral. Es löst sich in Säuren, $^\beta$phosphorsaurem Natron und in Ammoniak mit gelber Farbe auf, aber nicht in Essigsäure, schwefliger Säure und in Salmiak. Fällt man die Lösung in Salzsäure durch Ammoniak, so löst sich der dadurch entstehende Niederschlag in einem Ueberschuss von Ammoniak vollkommen wieder auf. Von kohlensaurem Ammoniak wird es ohne Farbe aufgelöst, während sich dagegen $^\alpha$phosphorsaures Eisenoxyd mit gelber Farbe auflöst.

Das *Bleioxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^0$

$= 2\dot{\text{Pb}}^{3}\text{S} + \ddot{\bar{\text{P}}} + 3\dot{\bar{\text{H}}}$, fällt amorph nieder, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit dem Natronsalz versetzt. Es ist löslich in Salpetersäure, Kali und in $^{\beta}$phosphorsaurem Natron, aber nicht in Ammoniak, Essigsäure und in schwefliger Säure.

Das *Kupferoxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^{0} = 2\dot{\text{Cu}}^{3}\text{S} + \ddot{\bar{\text{P}}} + 6\dot{\bar{\text{H}}}$, fällt amorph und schwach grün gefärbt nieder. Bei $+ 100^{0}$ wird es dunkelblau, aber durch Glühen bekommt es eine hellere grüne Farbe. Durch Auflösen in schweflige Säure enthaltendem Wasser bildet sich kein Oxydulsalz, sondern aus der Lösung krystallisirt nachher nur das Oxydsalz aus. Es löst sich in Mineralsäuren, Ammoniak und in $^{\beta}$phosphorsaurem Natron auf. Durch kaustisches Kali wird es im Sieden zersetzt in Kupferoxyd und in $^{\alpha}$phosphorsaures Kali. Leitet man Wasserstoffgas im Glühen darüber, so erhält man Phosphorkupfer $= \text{Cu}^{6}\bar{\text{P}}$, Wasser und ein Sublimat von phosphoriger Säure, so wie auch Phosphorwasserstoff. *$^{\beta}$Phosphorsaures Kupferoxyd mit Kupferoxyd-Ammoniak* $= (2\dot{\text{Cu}}^{3}\text{S} + \ddot{\bar{\text{P}}}) + 2(\dot{\text{Cu}} + 2\text{NH}^{3}) + 8\dot{\bar{\text{H}}}$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende Salz in Ammoniak auflöst und die blaue Lösung dann mit Alkohol so versetzt, dass dieser sich nicht sogleich damit vermischt. Das Salz welches in Wasser schwer löslich ist, krystallisirt dann allmälig in Gestalt von warzenähnlichen, ultramarinblauen Krystallen aus, die man über einem Gemische von Kalk und Salmiak trocknet.

Das *Nickeloxydulsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 110^{0} = 2\dot{\text{Ni}}^{3}\text{S} + \ddot{\bar{\text{P}}} + 18\dot{\bar{\text{H}}}$, fällt hellgrün nieder, wenn man schwefelsaures Nickeloxydul mit dem Natronsalz versetzt. Nach dem Glühen ist es gelb ge-

färbt. Es löst sich in Mineralsäuren, βphosphorsaurem Natron und in Ammoniak auf. War das Nickelsalz Kobalt-haltig, so fällt, wenn man die Lösung des neuen Salzes in Ammoniak mit Alkohol versetzt, nur die Kobalt-Verbindung nieder. Durch Auflösen des Salzes in schweflige Säure enthaltendem Wasser wird es krystallinisch erhalten, war es aber Kobalt-haltig, so krystallisirt das Kobaltsalz zuerst heraus und nachher erst das Nickelsalz.

Das *Quecksilberoxydulsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^0 = 2\dot{\mathrm{Hg}}^3\mathrm{S} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 3\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, ist ein schweres krystallinisches Pulver, löst sich in Salpetersäure auf, und wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Frisch bereitet wird es von überschüssigem βphosphorsaurem Natron aufgelöst, und wird dann diese Lösung aufgekocht, so schlägt sich daraus ein schwarzes Pulver nieder. Ist das Salz aber vorher bei $+ 100^0$ getrocknet worden, so löst es sich nicht in dem βphosphorsaurem Natron auf.

Das *Quecksilberoxydsalz*, nach dem Trocknen bei $+ 100^0 = 2\dot{\bar{\mathrm{H}}}\mathrm{g}^3\,\mathrm{S} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$, schlägt sich als weisses Pulver nieder, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit βphosphorsaurem Natron vermischt, aber es bekommt eine gelbrothe Farbe, wenn man das letztere Salz im Ueberschuss zusetzt. Es ist in dem Natronsalz unauflöslich.

Das *Wismuthoxydsalz* schlägt sich amorph und voluminös nieder, wenn man Essigsäure-haltiges salpetersaures Wismuthoxyd mit dem Natronsalz vermischt. Nach einigen Tagen ist der Niederschlag krystallinisch geworden, aber er zeigt sich dann unter einem Mikroscope als ein Gemisch von zwei verschieden krystallisirten Körpern. Es löst sich, wiewohl höchst wenig, in βphosphorsaurem Natron auf.

Wird Antimonoxyd mit dem sauren Natronsalz gekocht, so löst sich viel davon auf. Wird die Lösung dann verdunstet, so erhält man eine blumenkohlähnliche Masse, welche jedoch beim Behandeln mit Wasser das Antimonoxyd grösstentheils ungelöst zurücklässt.

Das *Silberoxydsalz*, $2\dot{A}g^3 S + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, fällt weiss nieder. Es ist löslich in Salpetersäure und in Ammoniak, so wie auch, wiewohl in höchst geringer Menge in salpetersaurem Silberoxyd. Dagegen ist es unauflöslich in βphosphorsaurem Natron. Bei $+ 7^0,5$ hat es ein specif. Gewicht von 5,306. (Durch Eintropfen von salpetersaurem Silberoxyd in einem Ueberschuss von βphosphorsaurem Natron bekam Baer[1]) ein unkrystallisches Silbersalz, welches nach der Formel $(2\dot{N}a^3 S + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}) + 6(2\dot{A}g^3 S + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}) + 12\dot{H}$ zusammengesetzt war.

Fleitmann und Henneberg[2]) haben die von Persoz[5]) mitgetheilten Angaben wiederholt, welche derselbe über die βphosphorsauren Doppelsalze und deren Bereitungsweise gemacht hatte. Wird frisch gefälltes βphosphorsaures Kupferoxyd mit einer Lösung von dem Natronsalz derselben Säure gekocht, so setzt sich nachher beim Erkalten eine weisse krystallinische Kruste ab, welche in Wasser vollkommen unauflöslich und nach der Formel $3(2\dot{C}u^3 S + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}) + (2\dot{N}a^3 S + \overset{\cdot\cdot}{\ddot{P}}) + 21\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Wird die davon abgeschiedene Flüssigkeit im Wasserbade concentrirt, so bildet sich beim langsamen Verdunsten auf dem Boden

---

1) Poggend. Ann. LXXV, 171.
1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 387.
3) Im vorigen Jahresb. S. 114.

ein schwach blauer, krystallinischer Absatz, der ebenfalls in Wasser unauflöslich und nach der Formel $(2\dot{Na}^3S + \ddot{\overline{P}}) + (2\dot{Cu}^3S + \ddot{\overline{P}}) + 36\dot{\overline{H}}$ zusammengesetzt ist. Lässt man die Mutterlauge noch weiter verdunsten, so schiesst zuerst βphosphorsaures Natron daraus an und nachher aus der sehr concentrirt gewordenen Flüssigkeit ein schön blaues Salz in warzenähnlichen Büscheln, zusammen gesetzt nach der Formel $3(\dot{Na}^3S + \ddot{\overline{P}}) + (2\dot{Cu}^3S + \ddot{\overline{P}}) + 72\dot{\overline{H}}$. Diese Formeln gelten für die Salze, nachdem sie bei $+ 100^0$ getrocknet worden sind. Alle Salze schmelzen leicht beim Glühen. Die beiden zuletzt angeführten Formeln sind bereits schon von Pelouze aufgestellt worden.

Das Eisenoxyd-Doppelsalz mit Natron, dessen Zusammensetzung Persoz nur nach einer synthetischen Bereitung berechnet hat, ist von Fleitmann und Henneberg dadurch dargestellt worden, dass sie eine Lösung von βphosphorsaurem Eisenoxyd in einer unzureichenden Quantität von dem Natronsalz mit Alkohol vermischten, wodurch es niedergeschlagen wurde. Der bei $+ 100^0$ getrocknete Niederschlag wurde analysirt und nach der Formel $3(2\ddot{\overline{F}}eS + \ddot{\overline{P}}) + 2(2\dot{Na}^3S + \ddot{\overline{P}}) + 21\dot{\overline{H}}$ zusammengesetzt gefunden, welche also nur durch den Wassergehalt von der von Pelouze aufgestellten Formel abweicht.

Saure αphosphorsaure Kalkerde.

Baer[1]) hat das krystallinische Kalksalz analysirt, welches sich aus Essigsäure absetzt, wenn man darin den Niederschlag auflöst, welcher dadurch entsteht, dass man eine Lösung von Chlorcalcium mit überschüssigem αphosphorsaurem Natron fällt. Es ist nach der Formel $2\dot{Ca}^3{}^{\alpha}\ddot{\overline{P}} + \dot{\overline{H}}^3{}^{\alpha}\ddot{\overline{P}} + 12\dot{\overline{H}}$ zusammen-

1) Poggend. Ann. LXXV, 152.

gesetzt, und demnach ein saures αphosphorsaures Kalksalz. Erwärmt man die Lösung in Essigsäure, so schlägt sich das krystallinische Salz rascher nieder.

Fällt man eine Lösung von Chlorcalcium mit αphosphorsaurem Natron auf die Weise, dass viel von dem Chlorcalcium in der Lösung unausgefällt bleibt, so löst sich der entstandene Niederschlag ebenfalls in Essigsäure auf, aber es setzt sich dann aus dieser Lösung, wenn man sie ruhig stehen lässt, kein Salz ab.

Kohlensaure Salze.

Lefort[1]) hat ein genaueres Studium einiger kohlensauren Salze ausgeführt. Da bekanntlich diese Verbindungen häufig eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben, je nachdem sie in der Wärme oder Kälte bereitet worden sind, d. h. durch Fällung der löslichen Salze mit kohlensauren Alkalien, je nachdem ferner das kohlensaure Alkali neutrales oder saures war, so war eine solche Revision dieser Salze ein zeitgemässes Bedürfniss, um die Zusammensetzung dieser Salze genauer aufzuklären, um so viel mehr, da es bisher nicht an widersprechenden Angaben darüber fehlte. Wenn Fällung eines solchen Salzes stattfindet, so glaubte Lefort, das lösliche Salz von der Base, deren Verbindung mit Kohlensäure untersucht werden sollte, zu dem kohlensaurem Alkali setzen zu müssen, aber nicht umgekehrt, weil sonst leicht eine Einmengung des löslichen Salzes stattfindet und also das dargestellte kohlensaure Salz verunreinigt.

Kohlensaures Manganoxydul. Mag man Manganchlorür oder schwefelsaures Manganoxydul in der Wärme oder Kälte, mit neutralem oder mit saurem

1) Compt. rend. XXVII, 268. — Ausführlicher im Journ. de Pharm. XV, 18.

kohlensaurem Alkali fällen, so ist der Niederschlag doch immer nach der Formel $\dot{Mn}\ddot{C} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Dasselbe Salz setzt sich auch ab, wenn man die Kohlensäure enthaltende Flüssigkeit erwärmt, in welcher sich das Manganoxydulsalz dann aufgelöst erhält, wenn man zweifach-kohlensaures Alkali zu der Lösung eines löslichen Manganoxydulsalzes setzt. Das Salz hat eine weisse Farbe und verliert sein Wasser bei $+ 90^{0}$. Bei $+ 300^{0}$ fängt es an Kohlensäure abzugeben und dadurch dunkler zu werden.

Kohlensaures Cadmiumoxyd schlägt sich der Formel $2\dot{Cd}\ddot{C} + \dot{H}$ entsprechend nieder, wenn schwefelsaures Cadmiumoxyd mit neutralem oder mit zweifach-kohlensaurem Alkali, in der Kälte oder in der Wärme behandelt wird. Zwischen $+ 80^{0}$ und 120^{0} verliert es sein Wasser und erst über $+ 300^{0}$ seine Kohlensäure.

Kohlensaures Nickeloxydul. Beim Behandeln von schwefelsaurem Nickeloxydul mit neutralem kohlensaurem Alkali in der Kälte entwickelt sich keine Kohlensäure, und man erhält einen hellgrünen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen eine apfelgrüne Farbe hat und welcher nach der Formel $2\dot{Ni}\ddot{C} + 3\dot{Ni}\dot{H} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Bei $+ 80^{0}$ fängt er an Wasser zu verlieren, und bei $+ 150^{0}$ ist alles Wasser daraus entfernt worden. Ungefähr bei $+ 200^{0}$ fängt auch die Kohlensäure an daraus wegzugehen.

Wird dagegen die Bereitung mit einem Bicarbonat ausgeführt, so bekommt man einen im Ansehen ähnlichen Niederschlag, der bei denselben Temperaturen sowohl Wasser als auch Kohlensäure abgiebt,

welcher aber nach der Formel $2\dot{Ni}\ddot{C} + \dot{Ni}\dot{\bar{H}} + 5\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt ist.

Fällt man ein Nickelsalz mit kohlensaurem Alkali im Sieden, so erhält man einen grasgrünen Niederschlag, der nach der Formel $\dot{Ni}\ddot{C} + 4\dot{Ni}\dot{\bar{H}} + \dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt ist. Dieser verliert zwischen + 60° und 150° drei Atome Wasser, so dass er von $\dot{Ni}\ddot{C} + 2\dot{Ni}^2\dot{\bar{H}}$ ausgemacht wird. Das übrige Wasser geht erst über + 200° daraus weg, zugleich auch mit Kohlensäure.

Kohlensaures Chromoxyd. Behandelt man grünes schwefelsaures Chromoxyd mit einfach- oder mit zweifach-kohlensaurem Alkali, so geht alle Kohlensäure weg, indem sich Chromoxydhydrat niederschlägt. Behandelt man aber die violette Modification des Chromoxydsalzes auf ähnliche Weise, so entsteht ein Niederschlag, der nach der Formel $\dddot{\bar{Cr}}\ddot{C}^3 + 2\dddot{\bar{Cr}}\dot{\bar{H}}^6$ zusammengesetzt ist. Dieselben Resultate werden erhalten, wenn man unter denselben Umständen die grüne oder violette Modification von Chromalaun anwendet. Zwischen + 75 und + 150° verliert es $\frac{3}{4}$ von seinem Wasser, wodurch es in $\dddot{\bar{Cr}}\ddot{C}^3 + \dddot{\bar{Cr}}\dot{\bar{H}}^3$ übergeht, und bei + 250° giebt dieser Rückstand alles Wasser und alle Kohlensäure ab.

Kohlensaures Wismuthoxyd schlägt sich der Formel $\dddot{\bar{Bi}}\ddot{C}$ entsprechend nieder, wenn man neutrales salpetersaures Wismuthoxyd in eine Lösung von neutralem kohlensaurem Alkali bringt, und wenn diese Operation in der Kälte ausgeführt wird. Geschieht dieselbe Operation mit einem Bicarbonat, so erhält man einen Niederschlag, der weit leichter ist als der vorhergehende, der dieselbe Zusammensetzung wie der erstere hat, aber 1 Atom Wasser enthält.

Kohlensaures Bleioxyd schlägt sich der Formel $\dot{P}b\ddot{C}$ entsprechend nieder, wenn man ein lösliches Bleioxydsalz mit einem kohlensauren Alkali behandelt. Wird aber die Operation in der Wärme ausgeführt, so ist der sich bildende Niederschlag nach der Formel $2\dot{P}b\ddot{C} + \dot{P}b\dot{H}$ zusammengesetzt. Dieser ist derselbe, welcher schon früher von mehreren Chemikern untersucht worden ist, und welcher sich in Betreff des Deckungs-Vermögen bei der Anwendung als Malerfarbe vor dem ersteren besonders auszeichnet.

Löslichkeit der kohlensauren Salze in Kohlensäure-haltigem Wasser.

Lassaigne[1] hat die Löslichkeit einiger kohlensauren Salze in einem Wasser untersucht, welches mit Kohlensäuregas völlig gesättigt worden ist. Er hat dabei gefunden, dass *kohlensaurer Kalk* so viel von einem solchen Wasser erfordert, dass der Kohlensäuregehalt in diesem 5 Mal grösser ist, als die mit dem Kalk vorher schon verbundene Kohlensäure, wonach sich also der Kalk nach Lassaigne's Ansicht in Gestalt von einem Sexcarbonat in der Lösung befindet, und zwar in der Quantität, dass dieses Wasser $\frac{1}{1428}$ seines Gewichts von kohlensaurem Kalk bei 0° aber bei + 10° nur $\frac{1}{1186}$ davon auflöst. *Kohlensaure Baryterde* löst sich ebenfalls in Gestalt von Sexcarbonat auf in einer Quantität, dass das Wasser $\frac{1}{388}$ seines Gewichts davon aufnimmt. *Kohlensaurer Strontian* verhält sich eben so, und das Wasser löst 0,0012 seines Gewichts davon auf. *Kohlensaures Manganoxydul* löst sich dagegen als Tricarbonat auf, so dass das Kohlensäure-haltige Wasser 0,0004 seines Gewichts davon aufnimmt. *Kohlensaures Silberoxyd* wird in einer Quantität aufgelöst, welche $\frac{1}{961}$ von dem Gewicht des Wassers entspricht.

1) Journ. de Ch. med. IV, 312.

Kohlensaures Zinkoxyd braucht 1428, *kohlensaures Kupferoxyd* 3833 und *kohlensaures Bleioxyd* 7144 Theile von dem mit Kohlensäure gesättigtem Wasser zur Auflösung.

Arsenigsaure Salze.

Pasteur [1]) und Filhol [2]) haben gewisse arsenigsaure Salze untersucht.

Das *Ammoniumoxydsalz* setzt sich an den Wänden des Gefässes in Gestalt von sechsseitigen Tafeln ab, aber verunreinigt mit freier arseniger Säure, wenn man diese Säure mit concentrirtem kaustischem Ammoniak behandelt. Dieses Salz, welches nicht so rein erhalten werden konnte, um es einer Analyse unterwerfen zu können, giebt einen gelben Niederschlag von $\dot{A}g^2\dddot{A}s$, wenn man in die Lösung desselben salpetersaures Silberoxyd tropft. Die über dem gelben Niederschlag befindliche Flüssigkeit hat eine saure Reaction.

Behandelt man eine Lösung von kaustischem Kali mit überschüssiger arseniger Säure, so erhält man nach dem Verdunsten eine syrupdicke Flüssigkeit, aus welcher nichts auskrystallisirt, wenn man sie ruhig stehen lässt. Setzt man Alkohol zu der abfiltrirten Flüssigkeit, so wird sie dadurch anfangs schleimig und milchig, aber nach einigen Tagen klärt sie sich, während sie an den Wänden des Gefässes eine Menge von Krystallen in rechtwinkligen Prismen absetzt, welche ein *saures Kalisalz* sind, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{K}\ddot{A}s^2 + 2\dot{H}$, und welche bei $+ 100^0$ ein Atom Wasser verlieren. Die Lösung derselben giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, wobei die Flüssigkeit eine saure

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 395.
2) Daselbst, XIV, 331.

Reaction bekommt. Der Niederschlag enthält jedoch viel mechanisch eingemengte arsenige Säure. Das Kalisalz kann nach Filhol auch dadurch krystallisirt erhalten werden, dass man eine concentrirte Lösung desselben längere Zeit einer Temperatur von + 40 bis 50° aussetzt. Ob jedoch das so erhaltene Salz Wasser enthält, ist nicht angeführt worden. Kocht man das saure Kalisalz mit kohlensaurem Kali, so geht Kohlensäure weg, und man erhält ein in Alkohol wenig lösliches Kalisalz, das aber nicht krystallisirt erhalten werden kann. Es besteht aus $\dot{K}\ddot{A}s$. — Setzt man kaustisches Kali zu dem sauren Kalisalz und darauf Alkohol, so schlägt sich ein Kalisalz nieder, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\dot{K}^2\ddot{A}s$ ausgedrückt wird.

Mit *Natron* sollen analoge Salze erhalten werden, die aber noch weniger studirt worden sind.

Vermischt man concentrirte Lösungen von dem sauren Kalisalz in der Kälte mit Chlorbarium im Ueberschuss, so entsteht nach einiger Zeit, während die Flüssigkeit eine saure Reaction bekommt, ein gelatinöser Niederschlag, der sich beim Waschen mit Wasser auflöst, der aber, wenn man ihn getrocknet hat, in Wasser unauflöslich ist. Wird dieser Niederschlag abfiltrirt und die durchgegangene Flüssigkeit aufgekocht, so erhält man von Neuem einen Niederschlag, welcher dieselbe Zusammensetzung, nämlich = $\dot{Ba}\ddot{A}s$, hat, der aber nicht gelatinös ist, sondern eine pulverige und schwere Beschaffenheit hat. — Ein der Formel $\dot{Ba}^2\ddot{A}s$ entsprechendes Salz wird erhalten, wenn man das entsprechende Kalisalz mit Chlorbarium fällt. Im Ansehen ist es dem vorhergehenden ähnlich.

Setzt man irgend ein der vorhin erwähnten Kali-

salze zu Chlorcalcium, so entsteht ein weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, aber alle auf diese Weise hervorgebrachten Fällungen konnten nicht von bestimmten Sättigungsgraden erhalten werden. Eben so konnte Filhol keine bestimmte Verbindung mit Talkerde darstellen.

Wird essigsaures Bleioxyd mit dem sauren Kalisalze gefällt, so entsteht ein schwerer Niederschlag, welcher in dunkler Rothglühhitze schmilzt zu einem sich ins Gelbe ziehendem Glas, welches vollkommen durchsichtig ist, ohne dass sich dabei weder arsenige Säure noch Arsenik sublimirt, und ohne dass dabei ein arseniksaures Salz gebildet wird. Derselbe Niederschlag wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von arseniger Säure zu essigsaurem Bleioxyd setzt Wird die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des in der Kälte gebildeten Niederschlags abfiltrirt und dann aufgekocht, so entsteht darin von Neuem ein Niederschlag, der eben dieselbe Zusammensetzung hat, = $\dot{P}b\dddot{A}s$. — Ein anderes Bleisalz, $\dot{P}b^2\dddot{A}s$, wird erhalten, wenn man Bleizucker mit dem entsprechenden Kalisalze fällt.

Ausser dem bisher schon bekannten arsenigsaurem Silberoxyd = $\dot{A}g^2\dddot{A}s$ hat Filhol noch eine andere Verbindung angegeben, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{A}g^3\dddot{A}s$, welche erhalten wird, wenn man die Lösung von arseniger Säure zu einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, wobei es mit gelber Farbe niederfällt. Bei + 140 bis 150° nimmt dieses eine schwarze Farbe an, ohne dass es dabei sein Gewicht verändert, und in einer noch höheren Temperatur schmilzt es, indem es sich aber unter Verflüchtigung von arseniger Säure zer-

setzt, mit Zurücklassung von einem arseniksauren und einem arsenigsauren Salz. Das Salz $\dot{A}g^{3}\dddot{A}s$ löst sich ein wenig in Ammoniak und es setzt sich aus dieser Lösung ein krystallinischer, olivengrüner Niederschlag ab, der bei + 50 bis + 60° schön schwarz wird, aber dabei auch sein krystallinisches Ansehen verliert.

Chromsaure Salze.

Darby[1]) hat einige Verbindungen der Chromsäure untersucht. Die Zusammensetzung des neutralen chromsauren Ammoniumoxyds, für welches er angeblich die von Kopp gefundene Formel $\dot{N}H^{4}\dddot{C}r$ bestätigt, stimmt vollkommen mit den Ansichten überein, welche wir über die Sättigung der Säuren mit Ammoniak gewonnen haben, wenn sie nach dem Auflösen in Wasser mit einander Verbindungen eingehen. Ein hiervon ganz abweichendes Resultat hat er jedoch bei der Analyse des sogenannten sauren Salzes erhalten, dessen Zusammensetzung weder der Formel $\dot{N}H^{4}\dddot{C}r + \dot{H}\dddot{C}r$ noch der Formel $\dot{N}H^{4}\dddot{C}r^{2}$ entspricht, wie man hätte erwarten sollen, sondern der Formel $NH^{5}\dddot{C}r^{2}$. Es kann wahrscheinlich nicht ausbleiben, dass ein so unerwartetes Resultat bald von anderen Chemikern genauer geprüft werden wird. Sehr möglich kann bei der Bereitung ein Theil der Chromsäure reducirt worden seyn, wodurch entweder ein Chromoxyd enthaltendes Salz nach der Verdunstung übrig bleibt, oder doch wahrscheinlicher ist diese Verbindung nichts anderes als eine wasserhaltige Chromaminsäure $= NH^{2}\dddot{C}r + \dot{H}\dddot{C}r$.

Vermischt man gleiche Atomgewichte von dem eben erwähnten sogenannten sauren chromsauren Ammoniaksalze und von Quecksilberchlorid, so erhält

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 204.

man grosse, rothe, leicht lösliche Krystalle, für welche Darby nach der Bestimmung des Chromgehalts darin die Formel $NH^5\dddot{C}r^2 + HgCl$ aufstellt, aber welche Verbindung aus demselben Grunde, welcher bei dem vorhergehenden Salze angeführt worden ist, eine genauere Untersuchung erfordern dürfte.

Für das Doppelsalz von saurem chromsauren Kali mit Quecksilberchlorid, welches in rothen nadelförmigen Krystallen erhalten wird, wem man gleiche Atomgewichte von saurem chromsauren Kali und Quecksilberchlorid auflöst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt, fand Darby bei der Analyse desselben die dafür schon von Millon aufgestellte Formel $= \dot{K}\dddot{C}r^2 + HgCl$ bestätigt.

Eben so hat Darby die von Millon aufgestellte Formel $= \dot{H}g^3\dddot{C}r$ für den ziegelrothen Niederschlag bestätigt, welchen neutrales chromsaures Kali in einer Lösung von Quecksilberchlorid hervorbringt. Wird die davon abfiltrirte saure Lösung verdunstet, so erhält man daraus kleine, schwach rothe, leichtlösliche Krystalle von einen Salz $= \dot{K}\dddot{C}r + 2HgCl$, welches jedoch auch dadurch erhalten werden kann, dass man entsprechende Proportionen von $\dot{K}\dddot{C}r$ und $HgCl$ vermischt, so viele Salzsäure zufügt, dass sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, und dann die Flüssigkeit der Verdunstung überlässt.

Bekanntlich kann neutrales chromsaures Kali eine Verbindung mit Cyanquecksilber eingehen, für die wir eine von Caillot und Podevin angegebene Zusammensetzungsformel haben, nämlich $= \dot{K}\dddot{C}r + 2HgCy$, und eine andere Verbindung $= 2\dot{K}\dddot{C}r + 3HgCy$, welche Rammelsberg gefunden hat. Durch Vermischen von gleichen Atomgewichts-Theilen $\dot{K}\dddot{C}r$

und HgCy und Verdunsten der Lösung zur Krystallisation erhielt Darby gelbe, grossblättrige, leichtlösliche Krystalle, deren Zusammensetzung mit der Formel von Rammelsberg übereinstimmte.

Vermischt man die Lösung des zuletzt angeführten Salzes so lange mit salpetersaurem Silberoxyd, als noch ein Niederschlag dadurch entsteht, und erwärmt man dann das Gemisch bis nahe zum Sieden und unter Hinzufügen von Salpetersäure, bis sich der Niederschlag wieder aufgelöst hat, so schiesst aus der Flüssigkeit beim Erkalten ein Salz in schön rothen nadelförmigen Krystallen an, welche in warmem Wasser weit leichter löslich sind, als in kaltem. Durch Kochen mit starker Salpetersäure wird das Salz zersetzt. Beim Erhitzen explodirt es, und es ist nach der Formel $\dot{A}g\dddot{C}r^2 + 2HgCy$ zusammengesetzt.

Aus älteren Untersuchungen ist es bekannt, dass der ziegelrothe Niederschlag, welchen neutrales chromsaures Kali in salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorbringt, nach der Formel $3\dot{H}g\dddot{C}r + \dot{H}g$ zusammengesetzt ist. Darby hat nun das neutrale Salz $= \dot{H}g\dddot{C}r$ dargestellt. Es bildet ein ziegelrothes krystallinisches Pulver, wenn man das basische Salz mit verdünnter Salpetersäure kocht, oder wenn man das Salz $2\dot{K}\dddot{C}r + 3HgCy$ mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt und den dadurch gebildeten Niederschlag mit etwas Salpetersäure bis zu seiner Auflösung kocht. Aus der dann erkaltenden Flüssigkeit schlägt sich das neutrale chromsaure Quecksilberoxydul in Gestalt eines schönen, rothglänzenden Krystall-Pulvers nieder. Erwärmt man dieses Salz mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich weisses Quecksilberchlorür nieder. Durch Ammoniak oder Kali wird es schwarz, gleichwie alle Quecksilberoxydulsalze.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit einem Theil der Basen sind von Struve und mir [1]) genauer studirt worden.

Molybdänsaure Salze.

Neutrales molybdänsaures Kali, $2\dot{K}\dddot{M}o + \dot{H}$, wie es nach dem Trocknen über Schwefelsäure zusammengesetzt ist, wird am besten dadurch erhalten, dass man dreifach-molybdänsaures Kali in einer Flasche mit einem in Alkohol aufgelösten Ueberschuss von Kali schüttelt, wobei sich die Lösung des neutralen Salzes in Gestalt eines Oels auf dem Boden der Flasche abscheidet. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Verdunsten schiesst das Salz in vierseitigen Prismen an mit 2 Abstumpfungsflächen, die sich an den kleineren Seitenflächen befinden. Es ist in Wasser äusserst leicht auflöslich. Das wasserfreie Salz schmilzt in einer sehr hohen Temperatur und beim Erkalten zerfällt es zu einem Pulver. Es zerfliesst in der Luft und zieht allmälig Kohlensäure an, wodurch es in andere Salze übergeht. *Zweifach-molybdänsaures Kali* konnte nicht hervorgebracht werden. Dagegen wird ein Doppelsalz von *zweifach-molybdänsaurem Kali mit dreifach-molybdänsaurem Kali* erhalten, wenn man Salpetersäure tropfenweise und unter stetem Umrühren zu einer Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali setzt. Man fährt mit dem Zusetzen von Salpetersäure fort, so lange sich noch der Niederschlag, welcher auf jedesmaligem Zusatz von Säure erfolgt, beim Umrühren wieder auflöst, und bis die Flüssigkeit ein schwaches Opalisiren zeigt. Lässt man dann die Flüssigkeit ruhig stehen, so setzt sich das Salz in Gestalt von kleinen sechsseitigen Prismen ab, an denen besonders vier Flächen

---

1) K. Vet. Acad. Handl. 1848. I, 1.

vorherrschen. Setzt sich das Salz etwas rascher ab, so zeigt es unter einem Mikroscope die Gestalt von kleinen Rhomboedern, die sich in der Mitte einander durchkreuzen und dadurch das Ansehen von Sternen annehmen. Dieses Salz ist nach der Formel $3\dot{K}\ddot{M}o^2 + \dot{K}\ddot{M}o^3 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt. Ein Salz, welches nur halb so viel Wasser enthielt, bildete sich auch ein Mal. Durch Wasser wird es zersetzt. Durch Glühen schmilzt es leicht und dann erstarrt es beim Erkalten krystallinisch. *Dreifach molybdänsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{M}o^3 + 3\dot{H}$, wird am reinsten erhalten, wenn man das vorhergehende Salz in Wasser auflöst oder nur bloss mit Wasser digerirt, worauf man es damit ruhig stehen lässt. Es schiesst dann in kleinen, feinen, seideglänzenden Nadeln daraus an. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber sehr leicht löslich in warmem Wasser. Nach dem Schmelzen erstarrt es krystallinisch. Wird dieses Salz in Wasserstoffgas geglüht, so bildet sich Wasser und die Masse bekommt eine braune Farbe. Aus der so geglüheten Masse zieht dann Wasser neutrales molybdänsaures Kali aus, während eine tombachbraune Verbindung zurückbleibt, welche entweder $\ddot{M}o$ oder $\dot{M}o\ddot{M}o$ ist. *Vierfach-* und *fünffach-molybdänsaures Kali* sind ebenfalls von uns dargestellt und analysirt worden. Das erstere davon ist krystallinisch, aber nicht das letztere. Ausserdem sind noch einige andere Salze bemerkt aber nicht genauer untersucht worden. *Eins* davon krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln, welche, wenn man sie mit Wasser anrührt, einen starken Silberglanz besitzen und welche sich in Wasser leicht auflösen. *Ein anderes* krystallisirt in schönen diamant-glänzenden, spitzen Rhomboedern, ist schwer löslich in Wasser, geht aber dadurch grösstentheils in dreifach-

molybdänsaures Kali über. Es schmilzt im Glühen und erstarrt dann beim Erkalten mit stahlgrauer Farbe und schönem Glanz. *Ein drittes* scheidet sich zuweilen in glänzenden vierseitigen Prismen ab, wenn man die Mutterlauge erwärmt, welche nach der Ausfällung des oben angeführten Doppelsalzes mit Salpetersäure übrig bleibt.

Neutrales molybdänsaures Natron, $\dot{Na}\dddot{Mo} + 2\dot{H}$, krystallisirt in kleinen Rhomboedern, ist leicht löslich in Wasser, schmilzt leicht beim Erhitzen, und erstarrt dann beim Erkalten gleichwie die anderen Natronsalze krystallinisch. — *Zweifach-molybdänsaures Natron*, $\dot{Na}\dddot{Mo}^2 + 7\dot{H}$, schiesst in vierseitigen Prismen an und zersetzt sich nicht in neutrales und in dreifach-saures Salz, wenn man die Lösung desselben in Wasser erwärmt. — *Dreifach-molybdänsaures Natron*, $\dot{Na}\dddot{Mo}^3 + 7\dot{H}$, scheidet sich in Gestalt von Nadeln ab, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron so lange mit Salpetersäure versetzt, bis sie stark sauer reagirt. Es ist in Wasser weit leichter löslich als das entsprechende Kalisalz. Wird ein Natronsalz mit einem grossen Ueberschuss von Salpetersäure behandelt, so kann alles Alkali ausgezogen werden, was nicht mit den Kalisalzen stattfindet. Beim Glühen in Wasserstoffgas verhält sich das dreifach-molybdänsaure Natron eben so, wie das entsprechende Kalisalz.

Neutrales molybdänsaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^4\dddot{Mo}$, wird erhalten, wenn man Molybdänsäure in einem Ueberschuss von kaustischem Ammoniak auflöst und dann Alkohol zusetzt, worauf sich das Salz in Gestalt von kleinen vierseitigen Prismen abscheidet. Bringt man eine kleine Probe von diesem Salz unter ein

Mikroscop mit ein wenig Wasser, so kann man sehen, wie es sich dadurch rasch verändert und in ein anderes Salz verwandelt. Sowohl dieses wie alle Salze von Ammoniak mit der Molybdänsäure sind in ihrem reinen Zustande immer farblos. — *Zweifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd*, $\dot{N}H^4\ddot{M}o^2$, scheidet sich pulverförmig ab, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak etwas verdunstet. — Ein *Doppelsalz von zweifach- und dreifach-molybdänsaurem Ammoniumoxyd*, $\dot{N}H^4\ddot{M}o^2 + \dot{N}H^4\ddot{M}o^3 + 3\dot{H}$, bildet sich, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak in der Wärme bis zur Krystallisation verdunstet, oder wenn man die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Es bildet grosse sechsseitige Prismen. — Setzt man Salpetersäure zu einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak, so bildet sich ein Doppelsalz, welches durch Wasser zersetzt wird, in ein leicht lösliches und in ein schwer lösliches nadelförmiges Salz, welches ein *vierfach-molybdänsaures Salz* zu sein scheint.

Die *Baryterde* bildet mit Molybdänsäure eine grosse Menge von Salzen, welche theils krystallinisch und theils amorph, theils in Wasser löslich und theils darin unlöslich sind. Werden sie durch doppelte Zersetzung von einem Kali- und Ammoniumoxydsalz gebildet, so halten sie immer eine geringe Menge von Kali oder Ammoniumoxyd zurück, welche nicht durch Waschen mit siedendem Wasser ausgezogen werden kann. Die Quantität davon ist jedoch nur höchst geringe. Das *neutrale Salz*, $\dot{B}a\ddot{M}o$, schlägt sich als ein krystallinisches Pulver nieder, wenn man Chlorbarium mit dem neutralen Ammoniumoxydsalze vermischt, oder wenn die Lösung irgend eines anderen Salzes

mit Ammoniak übersättigt und dann anwendet, weshalb wir Heins' Angabe über die Existenz eines basischen Barytsalzes nicht als begründet ansehen. — *Dreifach-molybdänsaure Baryterde*, $\dot{Ba}\ddot{Mo}^3 + 3\dot{H}$, bildet einen nicht krystallinischen Niederschlag, wenn man Chlorbarium mit dem entsprechenden Kalisalze vermischt. Beim Glühen schmilzt es, und beim Erkalten erstarrt es, gleichwie die nächstfolgenden Salze, krystallinisch. — Ein *Doppelsalz*, welches der Formel $\dot{Ba}\ddot{Mo}^2 + \dot{Ba}\ddot{Mo}^3 + 6\dot{H}$ entspricht, schlägt sich amorph und flockig nieder, wenn man Chlorbarium mit dem entsprechenden Ammoniumoxydsalze zersetzt. Versucht man das vorhin angeführte Doppelsalz von Kali und Chlorbarium in der Absicht zu zersetzen, um ein in der Zusammensetzung demselben entsprechendes Barytsalz zu erhalten, und stellt man den Versuch auf die Weise an, dass man das trockne Kalisalz unter fortwährendem Umrühren in kleinen Portionen in eine verdünnte Lösung von Chlorbarium einträgt, so bildet sich allmälig ein voluminöser Niederschlag, welcher unter einem Mikroscope sich aus kleinen sechsseitigen Tafeln bestehend zeigt. Das so gebildete Salz hat jedoch keinen Bestand, sondern es verliert allmälig sein voluminöses Ansehen, es sinkt zusammen und bildet dann ein Gemenge von zwei Salzen, die man unter dem Mikroscope unterscheiden kann, und von denen das eine amorph ist und das andere aus deutlichen sechsseitigen Prismen besteht. — *Neunfach-molybdänsaure Baryterde*, $\dot{Ba}\ddot{Mo}^9 + 4\dot{H}$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf das neutrale Salz gebildet. Es krystallisirt in kleinen sechsseitigen Prismen, welche an beiden Enden mit Endflächen zugespitzt sind. Das Salz ist sowohl in

kaltem als auch in warmem Wasser unauflöslich, so wie auch in Salpetersäure-haltigem Wasser.

Neutrales molybdänsaures Bleioxyd, $\dot{\mathrm{Pb}}\,\dddot{\mathrm{Mo}}$, bildet sich und fällt unkrystallinisch nieder, wenn man salpetersaures Bleioxyd selbst mit einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali vermischt. Es ist etwas in Wasser auflöslich.

Neutrales molybdänsaures Silberoxyd, $\dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\mathrm{Mo}}$, bildet einen gelbweissen flockigen Niederschlag. Es ist etwas in Wasser auflöslich, aber in grösserer Menge, wenn es Salpetersäure enthält. — Ein *saures Doppelsalz*, $\dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\mathrm{Mo}}^2 + \dot{\mathrm{Ag}}\dddot{\mathrm{Mo}}^3$, wird erhalten, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit dreifach-molybdänsaurem Kali fällt, indem dabei nicht das entsprechende Silbersalz gebildet wird. Auch dieses Salz ist flockig und in Wasser etwas auflöslich.

Schwefelsaures Kali.

Pasteur[1]) hat einige optische und krystallographische Beobachtungen über schwefelsaures Kali bekannt gemacht. Als er aus einem sehr regelmässigen Krystall eine Scheibe rechtwinklich gegen die Hauptachse des Krystalls herausschnitt und diese im polarisirtem Lichte betrachtete, bemerkte er einen Stern, der sechs verschieden gefärbte Strahlen zeigte, welche sämmtlich gegen das Centrum gleiche Winkel bildeten. Hieraus folgt, dass der Krystall von verschiedenen Partieen ausgemacht wird, welche nach einem gewissen Gesetz zusammengruppirt sind. Im Uebrigen bemerkt er, dass schwefelsaures Kali fast immer in zusammengewachsenen Krystallen vorkomme, und dass dieses Salz sehr eines genaueren krystallographischen Studiums werth sei.

---

1) Compt. rend. XXVI, 304.

Cyansaures Kali.

Clemm[1]) gibt folgende Bereitungsmethode für cyansaures Kali als die vortheilhafteste an: Man setzt 15 Theile Mennige allmälig und unter stetem Umrühren zu dem schmelzenden Cyankalium, welches durch Schmelzen von 8 Theilen wasserfreiem Blutlaugensalz und 3 Theilen kohlensaurem Kali erhalten wird. Soll das Salz zur Bereitung von Harnstoff angewandt werden, so zieht man die geschmolzene Masse mit Wasser aus und löst die erforderliche Quantität von schwefelsaurem Ammoniumoxyd (8 Theile) in den letzten Wasserportionen auf. Zeigt es sich dann, dass die zusammen gemischten Flüssigkeiten noch Blutlaugensalz enthalten, so wird dieses durch vorsichtiges Zusetzen von schwefelsaurem Eisenoxyd abgeschieden. Im Uebrigen ist die Behandlung wie gewöhnlich, und man erhält auf diese Weise 4 bis 5 Theile Harnstoff.

Soda-Bereitung.

Unger[2]) hat seine in dem vorigen Jahresberichte, S. 122, schon zum Theil angeführten Untersuchungen fortgesetzt, um den Process der Soda-Bereitung aufzuklären. Indem er dabei von den von Leblanc angegebenen Proportionen zwischen schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohle ausgeht, denkt er sich den Calcinations-Process als aus zwei verschiedenen zusammengesetzt, wovon der eine die Bildung von kohlensaurem Natron durch Umsetzung des Glaubersalzes mit der kohlensauren Kalkerde umfasst, und der andere die Bildung von Calciumoxysulfuret (S. diesen Bericht, S. 43) auf Kosten des reducirten Glaubersalzes durch die Gase in den Ofen. Dabei wird nur $\frac{1}{3}$ von dem Glaubersalze auf directem Wege durch Umsetzung in kohlensaures Natron verwandelt,

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 382.
2) Das. LXVII, S. 78.

indem der grösste Theil davon zuerst durch die Kohle sowie durch Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas zu Schwefelnatrium reducirt wird. Das Wasserstoffgas wird während des Feuerns durch die Einwirkung der Kohle auf die Beschickung für den Soda-Process gebildet, indem die Kohle immer eine bedeutende Menge von Wasser oder die Elemente desselben enthält. Wirkt nämlich Wasser auf glühende Kohle ein, so werden Wasserstoffgas und Kohlensäuregas gebildet, in höherer Hitze auch Kohlenoxydgas. Der Quellen für die Kohlensäure-Bildung gibt es hier drei: 1) die Einwirkung des Wasserstoffgases auf Kohlensäure in hoher Temperatur; 2) die Berührung der Kohle mit dem kohlensauren Kalk; und 3) die Einwirkung der Kohle auf Kohlensäure.

Die Producte, welche in einem Sodaofen gebildet werden, sind je nach der Temperatur sehr verschieden. Ist diese höher als Silber zum Schmelzen erfordert, so werden sie Sulfurete von Natrium und Calcium und deren Oxyde gebildet werden, aber auf eine solche Weise, dass viel Schwefelnatrium (NaS) gegen wenig Schwefelcalcium gebildet wird, und umgekehrt wenig Natron gegen viel Kalk.

In einer etwas und in einer bedeutend niedrigen Temperatur werden Glaubersalz und Gyps reducirt, der letztere aber sehr schwierig. Das Schwefelnatrium setzt sich dabei mit dem kohlensauren Kalk um, und das entstandene Schwefelcalcium wird durch die Feuchtigkeit in ein Oxysulfuret verwandelt, indem es $\frac{1}{4}$ des darin gebundenen Schwefels verliert, welcher zur Bildung von Schwefelwasserstoff verwandt wird, der jedoch unmittelbar darauf von dem kaustischen und kohlensauren Natron gebunden wird, worauf das entstandene Schwefelnatrium von Neuem die vorhin

angeführten Processe durchläuft, bis am Ende nur noch eine Spur davon übrig ist.

Vierfach-borsaures Natron.

Bolley[1]) hat die Bemerkung gemacht, dass sich Ammoniak entwickelt, wenn man eine Lösung von Borax mit Salmiak vermischt. Diese Beobachtung hat er genauer verfolgt und dabei gezeigt, dass sich dabei ein bis jetzt noch nicht beobachtetes borsaures Natron bildet. Vermischt man 2 Atome Borax mit 1 Atom Salmiak und erhitzt man die verdünnte Lösung derselben in Wasser zum Kochen, wobei das verdunstende Wasser fortwährend ersetzt wird, so schiesst aus der nachher verdunsteten Flüssigkeit beim Erkalten zuerst Borax an, und darauf bildet sich auf dem Boden und an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Krystallkruste, welche sehr hart und glasähnlich ist und im Innern eine strahlige Structur hat. Durch Waschen mit Wasser kann sie von der anhängenden, Chlornatrium-haltigen Mutterlauge befreit und dadurch rein erhalten werden. Sie löst sich in 5 bis 6 Theilen Wasser, und die Lösung derselben wird durch den geringsten Zusatz von einer stärkeren Mineralsäure gefällt. Bei der Analyse hat sie sich als *vierfach-borsaures Natron mit Wasser* $= \dot{N}a\dddot{B}o^{4} + 10\dot{H}$ herausgestellt. Sie füllt demnach die Lücke in den Verbindungen der Borsäure mit Natron aus, welche aufzufinden im Voraus zu vermuthen stand.

Zweifach-oxalsaures Natron.

A. G. Anderson[2]) hat auf die Weise Krystalle von *zweifach-oxalsaurem Natron* erhalten, dass er gleiche Atomgewichte Oxalsäure und Chlornatrium in warmem Wasser auflöste und die Lösung erkalten liess. Durch Umkrystallisiren wurde dann das Salz

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 122.
2) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 231.

gereinigt. Die Zusammensetzung desselben zeigte sich bei der Analyse der Formel $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}^2 + 4\dot{\text{H}}$ entsprechend, welche nur in Betreff des Wassergehalts von der Formel abweicht, die wir früher für dieses Salz erhalten hatten. Durch ein analoges Verfahren kann man auch die schon bekannten zweifach-sauren oxalsauren Salze von Kali und von Ammoniumoxyd erhalten.

Natrium-Sulfaurat.

Yorke[1]) hat den Process genauer studirt, welcher stattfindet, wenn man Gold mit Schwefel und einem Alkali zusammen schmilzt. Aus älteren Versuchen war es schon bekannt, wie dadurch das Gold aufgelöst wird. Er fand, dass dabei sowohl der Schwefel als auch das Alkali in einem grösseren Verhältnisse vorhanden sein müssen, als eine Berechnung nach theoretischen Principien herausstellt, um die grösste Quantität Gold aufzulösen, so dass, wenn man 1 Atom Gold mit 1 Atom kohlensaurem Kali und 4 bis 5 Atomen Schwefel glüht, nur die Hälfte von dem Gold aufgelöst wird, wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, während sich dagegen der grösste Theil davon auflöst, wenn man das Schmelzen in den Verhältnissen von $\text{Au} + 2\text{KS}^4$ oder $\text{Au} + 2\text{NaS}^4$ ausführt.

Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt und die Lösung beim Zutritt der Luft in der Wärme verdunstet, so schlägt sich während der ganzen Verdunstung Schwefelgold nieder, während dithionigsaures Alkali in der Lösung gebildet wird. Die Verdunstung muss daher in einer Sauerstoff-freien Luft und in der Kälte über Schwefelsäure geschehen. Verdunstet man auf diese Weise eine Lösung, welche durch

1) Chem. Soc. Quat. Journal, I, 236.

Schmelzen mit Natron dargestellt worden ist, so erhält man gelbe und sehr deutliche prismatische Krystalle, welche durch Umkrystallisirung von dem in der Mutterlauge vorhandenen Schwefelnatrium befreit und dadurch farblos und glänzend erhalten werden. In der Luft bekommen sie bald eine dunklere Farbe. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an. Das Salz löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol auf, und wird die Lösung mit einer Säure vermischt, so schlägt sich AuS daraus nieder. Die Zusammensetzung wurde der Formel $NaS + AuS + 8\dot{H}$ entsprechend gefunden. Diese Formel weist aus, dass in die Verbindung ein Schwefelgold eintritt, welches wir bisher nicht kannten, und dessen entsprechende Sauerstoff-Verbindung uns ebenfalls unbekannt ist. Inzwischen hat Yorke durch Analyse des Schwefelgoldes, welches aus einer Lösung von Goldchlorid durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass auch das so erhaltene Schwefelgold nach der Formel AuS zusammengesetzt ist, aber nicht $= Au^2S^3$, wie wir uns bisher vorgestellt haben. Durch Behandlung des also auf nassem Wege dargestellten Goldsulfids mit Schwefelnatrium in Lösung und Krystallisiren der Lösung des dadurch gebildeten Natrium-Sulfaurats bekam Yorke ausserdem ein Salz, welches sowohl in der Krystallform als auch in Betreff der Zusammensetzung mit dem vorhin angeführten übereinstimmte. Yorke führt ferner an, dass das auf nassem Wege dargestellte Schwefelgold = AuS von einer Lösung von Natrium-Sulfhydrat in der Kälte wenig angegriffen wird, und dass sich im Sieden das Gold unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff reducirt.

Bei den Versuchen, ein entsprechendes Kalium-Sulfaurat darzustellen, zeigte sich diese Verbindung so leicht löslich, dass sie nicht durch Krystallisation gereinigt und von zugleich gebildetem Schwefelkalium befreit werden konnte.

Doppelsalze von Chlorammonium.

Hautz [1]) hat einige der Doppelsalze untersucht, welche Chlorammonium mit anderen Chlorverbindungen bildet.

Magnesium-Ammoniumchlorür, $NH^4Cl + 2MgCl + 12\dot{H}$, wird in grossen, durchsichtigen, farblosen Prismen, die dem rhombischen System angehören, erhalten, wenn man die Flüssigkeit verdunstet, welche erhalten wird, wenn man eine Lösung von Chlormagnesium mit Ammoniak fällt und die dadurch abgeschiedene Talkerde abfiltrirt. Es zerfliesst in feuchter Luft und verliert 4 Atome Wasser bei + 100°.

Nickel-Ammoniumchlorür, $NH^4Cl + 2NiCl + 12\dot{H}$, wird in grossen grünen Krystallen erhalten, die ebenfalls dem rhombischen System angehören, wenn man eine gemengte Lösung langsam verdunsten lässt, bestehend aus 2 Theilen Salzsäure, die mit Nickeloxydul gesättigt worden sind, und 1 Theil Salzsäure, welcher mit Ammoniak gesättigt worden ist.

Kobalt-Ammoniumchlorür, $NH^4Cl + 2CoCl + 12\dot{H}$, wird auf ähnliche Weise, wie das Nickelsalz erhalten, wiewohl sich bei der Krystallisation leicht Salmiak zugleich absetzt. Es schiesst in schönen rubinrothen Krystallen an, die dem monoklinoedrischen System angehören. Bei + 100° verliert es 3 Atome Wasser.

Mangan-Ammoniumchlorür, $NH^4Cl + 2MnCl + 4\dot{H}$, krystallisirt in blassrothen Krystallen, die dem rhom-

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXVI, 280.

bischen System angehören. Es löst sich in $1\frac{1}{2}$ Theil Wasser und verliert 3 Atome Wasser bei + 100°.

Zink-Ammoniumchlorür. Von den hierher gehörigen Verbindungen hat Hautz zwei dargestellt, nämlich $\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{ZnCl} + 4\dot{\text{H}}$ und $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{ZnCl} + \dot{\text{H}}$, welche beide krystallisiren und ziemlich zerfliesslich sind. Die erstere Verbindung krystallisirt eben so, wie die entsprechende Mangan-Verbindung, und die letztere.

Kupfer-Ammoniumchlorid, $\text{NH}^4\text{Cl} + 2\text{CuCl} + 4\dot{\text{H}}$, krystallisirt eben so, wie das Mangansalz, in schönen blassgrünen Krystallen, die sich in 2 Theilen Wasser lösen.

Natürliches kohlensaures Ammoniumoxyd.

Ulex[1]) hat ein Salz analysirt, welches die bereits schon bekannte Verbindung von Kohlensäure und Ammoniumoxyd in wasserhaltigem Zustande ist $= \text{NH}^4\ddot{\text{C}}^2 + \dot{\text{H}}$. Dieses Salz war ein natürliches und in einem Guanolager auf der Westküste von Patagonien in so grossen Massen angetroffen worden, dass es als Handelswaare nach Europa ausgeführt worden war.

αPhosphorsaure Baryterde.

Ludwig[2]) hat den phosphorsauren Baryt untersucht, welcher niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von Chlorbarium mit gewöhnlichem (α-) phosphorsaurem Natron versetzt, oder wenn man Chlorbarium zu diesem Natronsalz setzt. Er fand, dass das Salz in beiden Fällen nach der Formel $2\dot{\text{B}}\text{a}^3\,\alpha\dddot{\text{P}} + \dot{\text{H}}^3\,\alpha\dddot{\text{P}}$ zusammengesetzt ist. Dieses Salz löst sich in 4362 Theilen von einem Wasser, worin

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 44.
2) Archiv der Pharmacie, LVI, 265.

1,2 Procent Chlornatrium oder 0,8 Procent Chlorbarium aufgelöst enthalten ist.

Löst man dieses Barytsalz in Chlorwasserstoffsäure auf und fällt man es dann wieder durch Ammoniak aus, so bleibt ein Theil der Phosphorsäure in der Lösung, während der Niederschlag dann Chlor enthält. Dieses Chlorbarium-haltige Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $5\dot{B}a^3\ddot{\bar{P}} + \dot{H}^6\ddot{\bar{P}} + Ba\mathrm{Cl}$ repräsentirt werden kann, ist löslich in 17912 Theilen reinem Wasser und in 3495 Theilen von einem Wasser, welches Chlorbarium, Salmiak oder Ammoniak enthält.

Löslichkeit der phosphorsauren Kalkerde in Kochsalz-haltigem Wasser.

Lassaigne[3]) gibt an, dass 40 Cubic-Centimeter von einem Wasser, welches $\frac{1}{12}$ seines Gewichts Chlornatrium aufgelöst enthält, 0,0127 Grammen von basischer phosphorsaurer Kalkerde auflösen kann, und dass die Löslichkeit derselben darin vergrössert werden kann, wenn das Wasser zugleich Salmiak enthält.

Salpetersaure Talkerde.

Einbrodt[2]) hat salpetersaure Talkerde aus ihrer Lösung in Alkohol krystallisirt erhalten, und er hat es dabei wahrscheinlich gemacht, dass nur $\dot{Mg}\ddot{\bar{N}} + 6\dot{H}$ krystallisirt, und dass dabei kein Alkohol in die Verbindung eintritt. Das so angeschossene Salz krystallisirt in langen Parallelepipeden mit quadratischer Basis Das Salz ist nicht zerfliesslich, wie dieses bisher angegeben worden ist, wenn nicht in sehr feuchter Luft. Im Uebrigen hält Einbrodt die Angabe für den grösseren Theil der Salze noch als unsicher, nach welcher in diese Alkohol anstatt Krystallwasser eintreten soll, oder richtiger, welche mit Alkohol, an-

---

1) Journ. de Ch. med. IV, 599.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 115.

statt mit Wasser, krystallisirte Verbindungen liefern zu können angegeben worden ist.

Kohlensaure Talkerde.

Nörgaard [1]) hat die neutralen Verbindungen der Talkerde mit Kohlensäure untersucht, und er gibt $\dot{M}g\ddot{C} + \dot{H}$ und $\dot{M}g\ddot{C} + 2\dot{H}$ als neue Verbindungen derselben an. Die erstere Verbindung soll erhalten werden, wenn man eine Lösung von schwefelsaurer Talkerde zum Sieden erhitzt, dann einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron hinzufügt, und den dadurch gebildeten Niederschlag mit siedendem Wasser auswäscht. Die letztere Verbindung wird dagegen erhalten, wenn ein Ueberschuss von schwefelsaurer Talkerde mit kohlensaurem Natron gefällt wird. Diese hat jedoch grosse Neigung sich mit mehr Wasser zu vereinigen. Man kann nicht umhin, die Bildung dieser Verbindungen auf den angegebenen Wege etwas zu bezweifeln, um so viel mehr, da sehr ausgezeichnete Chemiker die Niederschläge, welche nach dem hier angegebenen Verfahren hervorgebracht werden, ganz anders zusammengesetzt ansehen, wie jetzt Nörgaard gefunden zu haben angibt. Wahrscheinlich werde ich auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen müssen, nachdem die analytischen Methoden für die Untersuchung der Niederschläge und die dabei erhaltenen Zahlenwerthe ausführlich mitgetheilt sein werden, was bis jetzt noch nicht geschehen ist.

Schmelzfarben auf Porcellan.

Wächter [2]) hat Vorschriften zur Bereitung von solchen Schmelzfarben mitgetheilt, welche auf Porcellan angewandt werden können. Die angegebenen Vorschriften enthalten sämmtlich Goldpräparate und sie sind gegeben worden für Hellpurpur, Dunkelpurpur,

1) Köpenhamns Soc. Öfversigt. 1848. S. 75.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 115.

Rothviolett, Blauviolett und Rosafarbe. Da nur schwierig ein Auszug aus den von **Wächter** mitgetheilten Vorschriften gemacht werden kann, so muss ich hier in Betreff derselben auf die Abhandlung hinweisen.

Manganoxyd-salze.

Herrmann[1]) hat einige Untersuchungen über die Manganoxydsalze angestellt. Als er Manganoxydhydrat mit einer Lösung von Phosphorsäure behandelte, die gebildete Lösung eintrocknete und die trockne Masse schwach glühte, so bekam er beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser eine rothe Lösung, während ein persicorothes Pulver unaufgelöst zurück blieb. Blieb die Lösung dann ruhig stehen, so setzte sie hell braunrothe Krystalle ab, die sich leicht auswaschen liessen, die sich aber weder unter einem Mikroscop als rein erwiesen, noch bei der Analyse von gleicher Zusammensetzung herausstellten, weil der Manganoxyd-Gehalt darin von 24,83 bis 37,35 Procent variirte, während der Gehalt an Phosphorsäure ziemlich constant 49,5 Procent entsprach. Das ungelöste persicorothe Pulver hatte dagegen eine constante Zusammensetzung und bei der Analyse stellte es sich als neutrales phosphorsaures Manganoxyd heraus und die Phosphorsäure darin von der Modification, dass das Salz der Formel $\overline{\dddot{Mn}}{}^{\epsilon 3}\overline{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}}$ entspricht.

Wird Manganoxydhydrat mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Weinsäure behandelt, so löst es sich mit rothbrauner Farbe auf, und man erhält eine Lösung, welche filtrirt werden kann, aber aus welcher sich innerhalb 24 Stunden ein Salz absetzt, welches eine schwache rothbraune Farbe hat, und welches nach der damit ausgeführten Analyse was-

---

1) Poggend. Ann. LXXIV, 303.

serfreies weinsaures Manganoxydul ist = $\dot{M}nC^4H^2O^5$. Das Manganoxydul hat sich dabei auf die Weise gebildet, dass ein Theil der Weinsäure auf Kosten des Oxyds mit Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure zerstört wurde.

Durch Behandlung des Manganoxydhydrats mit Oxalsäure oder mit Aepfelsäure entsteht ebenfalls unter Bildung von Kohlensäure ein Oxydulsalz. Flüchtige organische Säuren, als Essigsäure und Ameisensäure wirken nicht auf das Manganoxydhydrat. Dasselbe wird auch nicht verändert, wenn man es mit Benzoësäure oder Hippursäure behandelt.

αPhosphorsaures Manganoxydul.

Heintz [1]) hat das phosphorsaure Manganoxydul untersucht. Fällt man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einem Ueberschuss von gewöhnlichem αphosphorsaurem Natron, so erhält man einen weissen voluminösen, etwas in Wasser löslichen Niederschlag, welcher vollkommen unkrystallinisch ist. Dieses Salz ist jedoch leicht löslich in Säuren wiewohl etwas schwieriger in Essigsäure. Vor dem Löthrohre schmilzt es leicht zu einer im Anfange weissen Perle, die im Oxydationsfeuer bald schwarz wird, die aber nachher im Reductionsfeuer nicht wieder weiss erhalten werden kann. Das Salz ist nach der Formel $\dot{M}n^3\alpha\dddot{\ddot{P}} + 7\dot{H}$ zusammengesetzt, und es verliert 4 Atome Wasser zwischen + 100° und + 120°, aber die übrigen 3 Atome gehen erst in höherer Temperatur daraus weg.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit Essigsäure sauer gemacht und dann gewöhnliches phosphorsaures Natron hinzugefügt, bis sich der Niederschlag nicht mehr auflöst, so bilden

1) Poggend. Ann. LXXIV, 449.

sich nach dem Abfiltriren des so Abgeschiedenen kleine körnige Krystalle, wenn man die klare Flüssigkeit ruhig stehen lässt. Diese Krystalle verglimmen vor dem Löthröhre und verhalten sich ähnlich, wie das nächst folgende Salz. Das erhaltene Salz ist ein saures und scheint nach der Formel $2\dot{Mn}^{3}\alpha\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\overline{P}}} + \overline{\dot{H}}^{3}\alpha\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\overline{P}}} + 18\overline{\dot{H}}$ zusammengesetzt zu seyn. Von dem Krystallwasser gehen 15 Atome zwischen + 100° und 120° weg, aber die übrigen 3 Atome erst bei + 200°.

Löst man irgend ein der im Vorhergehenden erwähnten Salze in einem grösseren Ueberschuss von Phosphorsäure auf, und verdunstet man die Lösung bis zur Krystallisation, so erhält man prismatische Krystalle von einem anderen sauren $^{\alpha}$phosphorsauren Manganoxydulsalz, welches in Wasser auflöslich ist. Von Alkohol wird es nicht aufgelöst, aber durch Alkohol wird daraus, sowohl wenn man es damit direct behandelt als auch wenn man ihn zu der Lösung desselben in Wasser setzt, das vorhin erwähnte saure Salz gebildet und ausgefällt. Vor dem Löthrohre im Oxydationsfeuer schmilzt dieses Salz zu einer schwarzen undurchsichtigen Kugel, welche jedoch an dünnen Kanten violett erscheint. Beim längeren Erhitzen wird es weiss und undurchsichtig. Dieses Salz ist noch saurer als das vorhergehende und es ist nach der Formel $\dot{Mn}^{3}\alpha\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\overline{P}}} + 2\overline{\dot{H}}^{3}\alpha\overset{\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\overline{P}}} + 6\overline{\dot{H}}$ zusammengesetzt. Die 6 Atome Krystallwasser gehen daraus bei + 110 bis 120° weg.

Kaliumeisencyanid. Kolb[1]) empfiehlt zur Bereitung von geringeren Quantitäten Kaliumeisencyanid die Behandlung einer siedenden Lösung von Kaliumeisencyanür mit kleinen Portionen chromsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure.

---

1) Jahrb. für prakt. Pharm. XVI, 332.

Die Flüssigkeit wird dann bis zur Trockne verdunstet, das Chlorkalium mit 50 bis 60 procentigem Spiritus ausgezogen, das rückständige Salz in Wasser aufgelöst und krystallisirt.

Basisches schwefelsaures Eisenoxyd.

Wittstein[1]) hat den Niederschlag analysirt, welcher gebildet wird, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul sich auf Kosten der Luft oxydiren lässt. Er fand, dass er nach dem Trocknen bei + 100° von $2\overset{...}{Fe}{}^2\overset{...}{S}{}^3 + 8\dot{H}$ ausgemacht wird. Unter gleichen Umständen müssen jedoch hierbei verschiedene basische Salze gebildet werden können, weil Berzelius, welcher ebenfalls ein auf diese Weise gebildetes basisches schwefelsaures Salz untersucht hat, die Zusammensetzung desselben zu $\overset{...}{Fe}{}^2\overset{...}{S} + 3\dot{H}$ angiebt.

Jodblei-Kleister, Reagens für Licht.

Schönbein[2]) hat die Beobachtung gemacht, dass Stärkekleister, den man mit Jodblei in der Quantität versetzt hat, dass er gelb gefärbt ist, eben so rasch schwarzblau wird, wenn man ihn der Einwirkung von Licht aussetzt, wie wenn man ihn in eine Atmosphäre von Chlor oder Ozon bringt, und dass dazu nur einige wenige Secunden erforderlich sind. Der Jodblei-Kleister scheint daher das empfindlichste Reagens für Licht zu seyn, welches bis jetzt bekannt ist, und Schönbein glaubt, dass er ein bequemes Mittel werden würde, um die verschiedenen chemischen Wirkungen des Lichts zu prüfen.

Basisches Cyanblei.

Kugler[3]) hat den gelbweissen Niederschlag analysirt, welcher erhalten wird, wenn man basisches essigsaures Bleioxyd mit Cyanwasserstoffsäure und

---

1) Buchn. Repert. II, 183.
2) Poggend. LXXIII, 136.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 63.

hinzugefügtem Ammoniak fällt. Er fand, dass er ein wasserhaltiges basisches Cyanblei ist, zusammengesetzt nach der Formel $PbCy + \dot{P}b + \dot{H}$.

Salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd.

Nickles [3]) giebt an, dass sowohl salpetersaures als auch salpetrigsaures Bleioxyd in regulären Octaëdern anschiessen und dass sie also zusammen krystallisiren können. Das salpetersaure Salz ist wasserfrei, aber das salpetrigsaure Salz ist nach der Formel $\dot{P}b\dddot{N} + \dot{H}$ zusammengesetzt, und da diese Formeln nach der Substitutions-Theorie auch durch

$$\dot{P}b\begin{cases} NO^4 \\ O \end{cases} \text{ und } \dot{P}b\begin{cases} NO^4 \\ H \end{cases}$$ ausgedrückt werden können,

so will Nickles darin die Ursache ihrer gleichen Krystallform erkennen.

Phosphorsaures Bleioxyd.

Heintz [4]) und Gerhardt [5]) haben Versuche mit phosphorsaurem Bleioxyd angestellt, wobei sie in einigen Punkten mit einander in Berührung aber auch zu ungleichen Resultaten gekommen sind.

Setzt man nach Heintz eine siedende Lösung von Chlorblei zu einer ebenfalls siedenden und im Ueberschuss vorhandenen Lösung von gewöhnlichem ^{a}phosphorsaurem Natron, so erhält man einen in siedendem Wasser unauflöslichen Niederschlag, der sich schwierig in concentrirter aber leichter in verdünnter Salpetersäure auflöst, der beim Glühen Wasser verliert, und welcher nach dem Erhitzen vor dem Löthrohre krystallisirt und sich selbst erhitzt. Nach dem Trocknen bei $+ 130^0$ ist dieses Salz nach der Formel $PbCl + 3\dot{P}b^3{}^{a}\ddot{\bar{P}} + \dot{H}$ zusammengesetzt.

Wendet man dagegen bei dieser Fällung das

1) Compt. rend. XXVII, 244.

2) Poggend. Ann. LXXIII, 122.

3) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 505.

Chlorblei im Ueberschuss an, und setzt man die siedende Lösung des phosphorsauren Natrons zu der siedenden Lösung von Chlorblei, so erhält man einen im Ansehen dem vorhergehenden gleichen Niederschlag, welcher jedoch kein chemisch gebundenes Wasser enthält, und welcher beim Erhitzen vor dem Löthrohre zuerst eine Portion Chlorblei verliert und dann krystallisirt. Das so dargestellte Salz hat Heintz nach dem Trocknen bei + 130° analysirt und nach der Formel $PbCl + 2\dot{Pb}^3\ddot{\overline{P}}$ zusammengesetzt gefunden. — Gerhardt hat auf dieselbe Weise ein Salz dargestellt und er giebt an, dass es krystallinisch sey, dass es schon bei + 100° sein Wasser verliere, und dass es eine der Formel $3PbCl + 2\dot{Pb}^5\alpha\ddot{\overline{P}} + \dot{H}^3\ddot{\overline{P}}$ entsprechende Zusammensetzung habe, in welche Formel ich jedoch Gerhardts Aufstellung umgesetzt habe.

Durch Fällen von salpetersaurem Bleioxyd mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhält man nach Heintz einen Niederschlag, welcher ein Gemenge von $\dot{Pb}^3\alpha\ddot{\overline{P}}$ und $\dot{Pb}^2\dot{H}\alpha\ddot{\overline{P}}$ zu seyn scheint, der aber nicht die geringste Quantität von salpetersaurem Bleioxyd enthält, so fern er nicht aus einer sehr Salpetersäure-haltigen Flüssigkeit ausgefällt worden ist.

Setzt man freie Phosphorsäure zu einer siedenden Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so erhält man einen schönen, krystallinischen und perlmutterglänzenden Niederschlag, welcher sich nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen beim Erstarren nicht von selbst erhitzt, und der auch dabei nicht so leicht krystallisirt, wie die Doppelverbindung von Chlorblei und phosphorsaurem Bleioxyd. Das so gebildete Salz fand Heintz nach der Formel $2\dot{Pb}^3\alpha\ddot{\overline{P}} + \dot{H}^3\ddot{\overline{P}}$ zusam-

mengesetzt. — Gerhardt giebt dagegen an, dass wenn hierbei das salpetersaure Bleioxyd im Ueberschuss vorhanden ist, eine krystallinische und in kaltem Wasser unlösliche Verbindung erhalten wird, die aus ihrer Lösung in sechsseitigen Tafeln anschiesst, die von einem geschobenen Prisma mit rhombischer Basis herstammen und welche von $\dot{Pb}^5\ddot{\bar{P}} + \dot{Pb}\ddot{\bar{N}} + 2\dot{\bar{H}}$ ausgemacht werden. Durch siedendes Wasser soll dieses Salz nach Gerhardt zersetzt werden, mit Bildung von $\dot{Pb}^{5\alpha}\ddot{\bar{P}}$.

Behandelt man nach Heintz das vorhergehende Salz mit Ammoniak, oder fällt man essigsaures Bleioxyd mit einer unzureichenden Quantität von phosphorsaurem Natron, so erhält man die schon bekannte Verbindung $= \dot{Pb}^5\ddot{\bar{P}}$.

Gerhardt macht darauf aufmerksam, dass sich die phosphorsauren Alkalien in solchen Fällen bei Gegenwart von Bleisalzen ähnlich verhalten, wie die phosphorsauren Alkalien für sich selbst, und dass wenn die letzteren, je nachdem sie in grösseren oder geringeren Quantitäten zugesetzt werden, Oxychlorüre oder basische Salze bilden, man mit den vorhergehenden Doppelverbindungen von phosphorsaurem Bleioxyd mit entweder Chlorblei oder Bleioxyd auch das Sauerstoffsalz bekommt.

Im Uebrigen hat Gerhardt angegeben, dass die βPhosphorsäure (Pyrophosphorsäure) sich ganz anders verhält, wie die gewöhnliche Phosphorsäure, weil, wenn man βphosphorsaures Natron im Ueberschuss mit salpetersaurem Bleioxyd versetzt, sich $2\dot{Pb}^5S + \ddot{\bar{P}}$ niederschlägt, dass aber, wenn man dabei das phosphorsaure Natron siedend und im Ueberschuss anwendet, ein βphosphorsaures Doppelsalz niederge-

schlagen wird, welches nach der Formel $(2\dot{P}b^3S + \dddot{\bar{P}}$ $+ (2\dot{N}a^3S + \dddot{\bar{P}})$ zusammengesetzt ist (vgl. S. 115. 124).

Kohlensaures Bleioxyd.

Gannal[1]) giebt folgende Methode an, um Bleiweiss fabrikmässig darzustellen:

Man bringt granulirtes Blei in einen Cylinder von Blei, setzt diesen in ein Gefäss von Schmiedeeisen und dreht dieses um seine Achse mit einer solchen Schnelligkeit, dass in 1 Minute 40—50 Umdrehungen stattfinden. Während der Zeit lässt man Luft und Kohlensäure, die man aus brennendem Holz entwickelt, durch den Cylinder strömen, welche das in feines Pulver verwandelte Blei in Bleiweiss verwandeln. Der Inhalt des Cylinders, welcher eine blaue Farbe hat, wird dann mit vielem Wasser an- und wohl durchgerührt, wobei sich das metallische Blei ebenfalls in Bleiweiss verwandelt, und man erhält ein vollkommen weisses Präparat.

Salpetersaures Wismuthoxyd.

Heintz[2]) hat die Formel $\bar{B}i\ddot{\bar{N}}^3 + 10\dot{H}$ bestätigt, welche Gladstone[3]) als Ausdruck für die Zusammensetzung des krystallisirten neutralen salpetersauren Wismuthoxyds angegeben hatte.

Becker[4]) hat das basische salpetersaure Wismuthoxyd untersucht.

Wird salpetersaures Wismuthoxyd in der Kälte durch Wasser zersetzt, so schlägt sich immer ein und dasselbe basische Salz nieder, ob man das neutrale Salz anwendet oder überschüssige Säure in der Lösung vorhanden ist, ob man das Wasser zu dem Salz oder das Salz zu dem Wasser setzt. Der käseähnliche

1) Dingler's Polyt. Journ. CVI, 273.
2) Journ. für pract. Chemie XLV, 102.
3) Im vorigen Jahresberichte, S. 143.
4) Archiv der Pharm. LV, 31 und 129.

Niederschlag geht dann bald in perlmutterglänzende Schuppen über, die sich unter einem Mikroscope als aus sechsseitigen Tafeln oder als aus platten Prismen bestehend erweisen. Das so gebildete Salz ist zweifach-basisches salpetersaures Wismuthoxyd, der Formel $\ddot{\text{Bi}}\dddot{\text{N}}^3 + 2\ddot{\text{Bi}} + 6\dot{\text{H}}$ entsprechend. Bei $+ 100^0$ verliert es die Hälfte von dem Wassergehalt. In Wasser ist dieses Salz löslich, aber es wird in der Lösung allmälig zersetzt, unter Bildung eines basischeren Salzes, welches sich wieder abscheidet. Inzwischen entstehen dabei verschiedene Producte, je nachdem das Wasser freie Salpetersäure enthält oder nicht, und je nachdem man das Wasser kalt oder warm anwendet.

Löst man dieses zweifach-basische Salz in kaltem, Salpetersäure-haltigem Wasser auf, oder giesst man eine saure salpetersaure Wismuthlösung in kaltes Wasser unter Umrühren, so dass sich der entstehende Niederschlag wieder auflöst, so setzt sich bald ein Salz in glänzenden Prismen ab, und dieses Salz wird auch gebildet, wenn man das zweifach-basische Salz auf einem Filtrum mit reinem Wasser wäscht, wobei es zusammensinkt und in ein neues übergeht. Unter einem Mikroscop kann man diese Metamorphose leicht verfolgen und sehen, wie sich die Blätter in Nadeln verwandeln. Bei diesen Operationen wird es zuweilen mehr körnig und zuweilen voluminöser gebildet und abgeschieden, aber unter einem Mikroscop erfährt man, dass diese Formen einerlei Salz sind, und dass das körnige Salz nur von kurzen abgestumpften Prismen ausgemacht wird, während das voluminöse nadelförmig ist. Dieses Salz, welches Becker als den wahren *Magisterium Bismuthi* der älteren Chemiker betrachtet, repräsentirt er

mit der Formel $\ddot{B}i^5\ddot{\ddot{N}}^4 + 9\dot{H}$. Aber da, wie sogleich gezeigt werden soll, das basische salpetersaure Wismuthoxyd eine Neigung hat, durch Wasser auf eine solche Weise zersetzt zu werden, dass Wismuthoxydhydrat am Ende übrig bleibt, so glaube ich, dass in dem analysirten Praeparat eine Wismuthoxyd-reichere Verbindung eingemengt war, welche also einen um 0,4 Procent zu grossen Gehalt an Wismuthoxyd veranlasst hat, und dass demnach die ältere Formel $\ddot{B}i\ddot{\ddot{N}}^5 + 3\ddot{B}i + 9\dot{H}$ als der wahrscheinlichere Ausdruck dafür angesehen werden kann, wonach es also das schon bekannte dreifach-basische Salz seyn würde.

Dieses Salz löst sich nicht in Wasser, aber es wird dadurch zersetzt, besonders durch anhaltendes Kochen damit, und Becker hat in einem auf diese Weise behandeltem Präparate kaum noch 1 Procent Salpetersäure finden können, aber dafür Wismuthoxyd und Wasser in einem solchen Verhältnisse, dass es der Formel $\ddot{B}i\dot{H}^3$ zu entsprechen scheint. In der Kälte wird dieses Hydrat ebenfalls durch Einwirkung von Wasser gebildet, aber höchst langsam.

Becker hat ferner gefunden, dass zuweilen ein basisches Salz abgeschieden wird, wenn man eine concentrirte Wismuthlösung rasch abdunstet, in Gestalt einer Krystallkruste, die sich nach dem Auspressen der Mutterlauge unter einem Mikroscope aus sechsseitigen Tafeln zusammengesetzt zeigt. Becker hält dieses Salz ebenfalls für den Magisterium Bismuthi, aber mit mehr Wasser und er repräsentirt es mit der Formel $\ddot{B}i^5\ddot{\ddot{N}}^4 + 12\dot{H}$. Inzwischen kann eine solche Bereitungsweise keineswegs zu der Annahme berechtigen, dass das Praeparat rein war und dass also die aufgestellte Formel schwerlich als rich-

tig angesehen werden kann. Mir scheint es am wahrscheinlichsten, dass das Salz ein Gemenge war.

Behandelt man das zweifach-basische Salz mit saurem Wasser in der Wärme, so bildet sich ein Salz in sehr kleinen, kurzen Prismen, welches Becker mit der Formel $\dddot{\bar{B}}i^6\dddot{\bar{N}}^5 + 9\dot{\bar{H}}$ repräsentirt, und welches durch Wasser etwas langsamer zersetzt werden soll, als das zweifach-basische, aber ein Salz hervorbringend, für welches Becker die Formel $\dddot{\bar{B}}i^4\dddot{\bar{N}}^3 + 9\dot{\bar{H}}$ aufstellt. Dieses Salz soll nicht mit dem Magisterium Bismuthi, wie er im Vorhergehenden charakterisirt worden ist, identisch seyn.

Wendet man für die letzte Operation ein warmes, aber nicht saures Wasser an, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, aus welcher sich allmälig ein nicht krystallinischer, weisser Niederschlag absetzt, welchen Becker nach der Formel $\dddot{\bar{B}}i^5\dddot{\bar{N}}^3 + 8\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt betrachtet, und welcher demnach ein vierfach-basisches Salz seyn würde $= \dddot{\bar{B}}i\dddot{\bar{N}}^3 + 4\dddot{\bar{B}}i + 8\dot{\bar{H}}$. — Die drei zuletzt angeführten Salze dürften noch als ziemlich problematische angesehen werden müssen.

Cyankupfer. Rammelsberg[1]) giebt an, dass das Kupfereisencyanür nur dadurch rein erhalten werden kann, dass man eine Lösung von Wasserstoffeisencyanür in ein Kupfersalz tropft. Es enthält 7 Atome Wasser und ist nach der Formel $2CuCy + FeCy + 7\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt.

Ausser den schon bekannten zwei Verbindungen zwischen Cyankalium und Kupfercyanür wird nach Rammelsberg's Angabe zuweilen noch eine dritte in Gestalt eines krystallinischen Pulvers erhalten, wel-

1) Poggend. Ann. LXXIII, 117, LXXIV, 65.

ches in seinem äusseren Ansehen den beiden anderen sehr ähnlich ist. Es ist in Wasser etwas leichter löslich, und wird durch Säuren mit Zurücklassung von Kupfercyanür zersetzt. Es ist nach der Formel 2K€y + 3Cu€y zusammengesetzt.

Der schöne, rothe Niederschlag, welcher durch Eintropfen von einem Kupfersalze in einem Ueberschuss von Kaliumeisencyanür erhalten wird, ist die schon bekannte, der Formel (2Cu€y + Fe€y) + (K€y + Fe€y) entsprechende Verbindung; aber Rammelsberg hat darin 2 Atome Wasser gefunden, welche jedoch bei + 100° daraus weggehen. — Ist dagegen bei dieser Fällung das Kupferoxydsalz im Ueberschuss vorhanden, so erhält man einen braunrothen Niederschlag, welcher eine geringe Quantität von dem Cyankalium enthält, und welchen Rammelsberg mit der Formel [(2Cu€y + Fe€y) + (2K€y + Fe€y)] + 9(2Cu€y + Fe€y) + 7Ḣ repräsentirt. Wahrscheinlich wird er jedoch nicht von einer chemischen Verbindung ausgemacht.

Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul und mit Quecksilberoxyd.

Gerhardt[1]) hat, jedoch ohne Vorlegung einiger Zahlen-Einzelheiten, einige neue Formeln für die Zusammensetzung gewisser Quecksilbersalze aufgestellt. Da man demnach noch nicht wissen kann, mit welchem Recht denselben Vertrauen zu schenken ist, oder ob sie dadurch entstanden sind, dass die älteren Untersuchungen über die betreffenden Salze nicht so gut zu den Gerhardt'schen theoretischen Ansichten passen und sich unter denselben repräsentiren lassen, so will ich hier dieselben nur in der Kürze anführen, jedoch in solche Formeln verwandelt,

1) Compt. rend. XXVI, 432. — Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 465.

welche auch von denen verstanden werden können, welche es nicht der Mühe werth halten, sich mit Gerhardt's Aufstellungen näher bekannt zu machen.

Leitet man die Dämpfe von salpetriger Salpetersäure (Untersalpetersäure) in einen Ballon, welcher metallisches Quecksilber enthält, und welchen man fortwährend abkühlt, so erhält man salpetersaures Quecksilberoxydul, unter Entwickelung von Stickoxydgas. Löst man dieses Oxydulsalz in wenig Wasser auf und erhitzt man die Lösung bis zum Sieden, so schiesst daraus beim Erkalten ein wasserhaltiges basisches Salz in kleinen, geschobenen, rhomboidischen Prismen an, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{Hg}^2\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$. Wendet man dagegen viel Wasser an, so erhält man ein gelbes, unlösliches, basisches Salz, welches durch anhaltendes Kochen zuletzt in Quecksilberoxydul (oder Oxyd mit eingemengtem Metall) übergeht.

Jetzt mögen einige Formeln der salpetersauren Quecksilbersalze von Gerhardt vergleichend mit den von uns gebräuchlichen angeführt werden, um dadurch die Verschiedenheiten darzulegen:

	Gerhardt's Formeln	Dualistische Formel
Neutrales Oxydulsalz	$NO^4(Hg\alpha H^2)$	$\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}$
Neutrales Oxydsalz	$NO^4(Hg\ H^2)$	$\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}$
Einfach-basisches Oxydulsalz	$NO^4(Hg\alpha^2H)$	$\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$
Einfach-basisches Oxydsalz	$NO^4(Hg^2\ H)$	$\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$
Zweif.-basisches Oxydulsalz	$NO^4(Hg\alpha^3\ )$	$\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{Hg}$
Zweif.-basisches Oxydsalz	$NO^4(Hg^3\ )$	$\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{Hg}$
Neutral. Oxydulsalz mit Oxyd	$NO^4(Hg\alpha Hg^2)$	$\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{Hg}$.

Es muss hierbei bemerkt werden, dass $Hg\alpha$ in Gerhardt's Formeln das Metall ausdrückt, wie es

in das Oxydul eintritt, also im doppelten Atomgewicht gegen das im Oxyd.

Amidbasisches Quecksilberchlorid mit Säuren.

Kosmann[1]) hat einige Untersuchungen ausgeführt, um die Einwirkung von Säuren auf Amidbasisches Quecksilberchlorid (Mercurius praecipitatus albus) zu erforschen, bereitet durch Fällen von Quecksilberchlorid in der Kälte mit Ammoniak.

Kocht man das amidbasische Quecksilberchlorid mit Wasser und einer hinreichenden Quantität von Schwefelsäure, so schiessen aus der erhaltenen Lösung beim Erkalten weisse Blätter an, die auf ihren Gehalt an Schwefelsäure, Quecksilber und Chlor analysirt wurden mit Resultaten welche auf eine der Formel $2\dot{Hg}\dddot{S} + NH^4Cl + HgCl$ entsprechende Zusammensetzung hindeuten, während schwefelsaures Ammoniumoxyd und schwefelsaures Quecksilberoxyd in der Mutterlauge zurückbleiben. Durch Wasser wird es zersetzt, indem sich basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd abscheidet. Kali entwickelt daraus Ammoniak.

Salpetersäure wirkt in der Kälte wenig auf amidbasisches Quecksilberchlorid ein, aber in der Wärme löst es sich vollständig darin auf, und aus der filtrirten Lösung werden beim Verdunsten Krystalle erhalten, welche weisse Blätter bilden, und welche auf den Gehalt an Quecksilber und Chlor untersucht wurden, mit Resultaten, die der Formel $4HgCl + \dot{N}H^4\ddot{\ddot{N}}$ entsprachen. Aus dieser Verbindung kann man Quecksilberchlorid mit Aether ausziehen. Die Mutterlauge, woraus sich dieselbe abgesetzt hat, gibt nach weiterem Verdunsten Krystalle von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Ammoniumoxyd.

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XIV, 321.

Wurden gleiche Theile amidbasisches Quecksilberchlorid, Chlornatrium und Chlorwasserstoffsäure zusammen mit 15 Theilen destillirtem Wasser in der Wärme behandelt und die gebildete Lösung verdunstet, so schoss daraus zuerst Kochsalz an, und aus der Mutterlauge davon wurden nachher gelbliche Krystalle erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren weisse vierseitige Blätter waren, an denen sich zwei Seiten breiter zeigten als die beiden anderen. Das Salz ist in Wasser löslich und Ammoniak schlägt nichts daraus nieder, und nach der damit ausgeführten analytischen Bestimmung des Gehalts an Quecksilber, Chlor und Natrium scheint es nach der Formel $2Hg\bar{C}l + NH^4\bar{C}l + 4Na\bar{C}l$ zusammengesetzt zu seyn.

Wird amidbasisches Quecksilberchlorid mit der doppelten Gewichtsmenge von zweifach-oxalsaurem Kali und einer hinreichenden Quantität von Wasser gekocht, so erhält man einen unlöslichen Rückstand von oxalsaurem Quecksilberoxyd, unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Dabei werden sowohl Salmiak als auch oxalsaure Salze von Kali und Quecksilberoxyd gebildet, welche sich in der Lösung befinden. Hat aber dabei Licht Zutritt, so wird das oxalsaure Quecksilbersalz in der Lösung zerstört und Quecksilberchlorür niedergeschlagen unter Entwickelung von kohlensaurem Ammoniumoxyd.

Behandelt man amidbasisches Quecksilberchlorid mit der dreifachen Gewichtsmenge saurem weinsauren Kali und einer hinreichenden Quantität von Wasser im Sieden, so entwickelt sich ebenfalls Kohlensäure, und wird dann die erhaltene Lösung verdunstet, so bekommt man Krystallisationen von ungleicher Zusammensetzung, von denen eine von Kosmann nach der Formel $\dot{H}g\bar{T}^2 + \dot{K}\bar{T}^2 + K\bar{C}l + 8\dot{H}$ zusammen-

gesetzt betrachtet wird, welche aber im Uebrigen weder genauer beschrieben noch sonst in der Art characterisirt worden ist, um berechtigt zu sein, einen grösseren Werth darauf zu legen.

Durch Kochen des amidbasischen Quecksilberchlorids mit Essigsäure wird ebenfalls Kohlensäure gebildet und gasförmig entwickelt, während Quecksilberchlorür gebildet und niedergeschlagen wird. Wird aber das letztere abfiltrirt und die Flüssigkeit weiter verdunstet, so schiessen gelbe krystallinische Krusten daraus an, die in Wasser fast unlöslich sind, sich ein wenig in Essigsäure und schwer in verdünnter Salpetersäure auflösen. Aether löst nichts daraus auf. In diesen Krystallen fand Kosmann 72,86 Proc. Quecksilber und 13,046 Procent Chlor.

Behandelt man amidbasisches Quecksilberchlorid mit schwefelsaurem Chinin, und wird der Rückstand nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Trockne mit Alkohol ausgezogen, so erhält man durch Verdunstung der abfiltrirten Lösung eine unregelmässige Krystallmasse, die, wie Kosmann angibt, nach der Formel $6\mathit{qu}\,\mathrm{Ak}\dddot{\overline{\mathrm{S}}} + \dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}\dddot{\overline{\mathrm{S}}} + \dot{\bar{\mathrm{N}}}\mathrm{H}\dddot{\overline{\mathrm{S}}} + \mathrm{Hg}\overline{\mathrm{Cl}}$, worin $\mathit{qu}\,\mathrm{Ak}$ Chinin bedeutet, zusammengesetzt sein soll. Man sieht, dass die Formel ihre eigne Unrichtigkeit einschliesst.

Salpetrigsaures Silberoxyd.

Persoz [1]) hat die Beobachtung gemacht, dass sich salpetersaures Silberoxyd in so fern den salpetersauren Alkalien ähnlich verhält, dass es in höherer Temperatur theilweise zu salpetrigsaurem Silberoxyd reducirt wird. Inzwischen da das salpetrigsaure Silberoxyd ein weniger beständiges Salz ist, als salpetersaures Silberoxyd, so kann man auf diese Weise

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 48.

nur eine gewisse Quantität (wie viel?) von dem salpetersauren Salz in salpetrigsaures verwandeln. Die beste Bereitungsmethode des salpetrigsauren Silberoxyds besteht nach Persoz darin, dass man gleiche Gewichtstheile salpetersaures Kali und salpetersaures Silberoxyd vermischt und einer hohen Temperatur aussetzt. Wird die geglühete Masse dann in siedendem Wasser aufgelöst, so schiesst das salpetrigsaure Silberoxyd beim Erkalten in langen, fettglänzenden Nadeln daraus an. Erhitzt man dieses Silbersalz in einer Glasröhre über einer Spirituslampe, so entwickelt sich salpetrige Säure daraus, mit Zurücklassung von metallischem Silber in der Gestalt des Salzes.

Quecksilber-Platincyanür mit salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Aus Döbereiner's Untersuchungen ist es bekannt, dass sich ein *blauer* Niederschlag bildet, wenn man Kalium-Platincyanür mit salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt, und dass dieser Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann, dass er aber *weiss* wird, wenn man ihn damit kocht, während sich salpetersaures Quecksilberoxydul auflöst. Rammelsberg[1]) hat es nun mit einigen quantitativen Bestimmungen wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die blaue Verbindung nach der Formel $(\dot{\mathrm{Hg}}\dddot{\mathrm{N}} + 10\dot{\mathrm{H}}) + 5(\mathrm{HgCy} + \mathrm{PtCy})$ zusammen gesetzt ist.

Chromoxyd-Salze.

Traube[2]) bereitet das blaue krystallisirbare schwefelsaure Chromoxyd auf die Weise, dass er 1 Theil Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Theil Schwefelsäure auflöst und das Ganze wiederum in Wasser. Setzt man dann in der Kälte tropfenweise Alkohol hinzu, oder bringt man die Lösung mit Aetherdämpfen in Berührung, so findet Reduction der Chromsäure statt, worauf die

---

1) Poggend. Ann. LXXIII, 116.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 165.

blaue Verbindung auskrystallisirt, besonders wenn man mehr Alkohol hinzusetzt. Sie wird darauf mit Alkohol ausgewaschen.

Löst man ferner [1]) das Chromoxydhydrat, welches durch Kochen von saurem chromsauren Kali mit Salzsäure und Ausfällen darauf mit Ammoniak erhalten wird, in Schwefelsäure auf, und wird die darauf verdunstete Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, wenn sie schon sehr concentrirt geworden ist, so setzt sich aus der Flüssigkeit, wenn man sie auf einem Sandbade erhitzt, ein im Tageslichte graurothes und im Feuerlichte grünes Pulver ab, welches mit Wasser rein ausgewaschen das von Schrötter zuerst beobachtete schwefelsaure Chromoxydsalz ist. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, Ammoniak, Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser und in Schwefelsäure. Aber durch anhaltende Berührung mit Wasser geht es theilweise in die lösliche Modification über. Traube hat die Zusammensetzung desselben etwas anders gefunden, wie Schrötter, nämlich $= 2\ddot{\mathrm{E}}\mathrm{r}\dddot{\mathrm{S}}^{5} + \dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}}$.

Wird Chromsäure in dem trocknen Gas von schwefliger Säure geglüht, so geht wohl etwas Schwefelsäure fort, während sich ein wenig chromsaures Chromoxyd bildet, aber die Chromsäure wird dabei nur höchst unbedeutend angegriffen, indem der grösste Theil derselben nachher mit Wasser wieder ausgezogen werden kann.

Erhitzt man die Chromsäure bis zu + 180° bis 190°, so schmilzt sie, und bei + 250° ist sie noch unveränderte Chromsäure. Etwas über diese Tempe-

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXVI, 87.

ratur hinaus entwickelt sie Sauerstoffgas, während sich ein schwarzer Körper bildet, welcher wasserfreies chromsaures Chromoxyd ist = $\dddot{\overline{Cr}}\dddot{Cr}^{3}$. Durch Wasser, besonders durch siedendes, wird diese Verbindung allmälig zersetzt, indem sie in die lösliche Modification übergeht. Salzsäure löst sie in der Wärme auf und bildet damit Chromchlorid. Salpetersäure wirkt langsam darauf ein. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich ebenfalls langsam auf, aber durch warme und concentrirte verwandelt es sich in Chromsäure und in das unlösliche schwefelsaure Chromoxyd. Durch Kali wird es leicht zersetzt, aber nur unbedeutend durch Ammoniak.

Setzt man Alkohol zu einer concentrirten Lösung von Chromsäure, so erstarrt das Ganze bald zu einer Gelée, die von wasserhaltigem chromsauren Chromoxyd ausgemacht wird, die, bei + 200° getrocknet, nach der Formel $\dddot{\overline{Cr}}^{3}\dddot{Cr}^{2}$ zusammengesetzt ist, welches aber doch am besten erhalten wird, wenn man Alkohol zu einer verdünnten Lösung von Chromsäure setzt und ihn damit erwärmt, bis man keinen Geruch nach Aldehyd mehr bemerkt. Nach dem Trocknen ist es graubraun. Vor dem Trocknen löst es sich leicht in Salzsäure und in Salpetersäure, aber schwieriger in Essigsäure. Rammelsberg hat diese Verbindung schon früher dargestellt und gezeigt, dass sie nach der Formel $\dddot{\overline{Cr}}^{3}\dddot{Cr}^{2} + 9\dot{H}$ zusammen gesetzt ist.

αPhosphorsaures und arseniksaures Uranoxyd.

Werther [1]) hat über die Verbindungen des Uranoxyds mit αPhosphorsäure und mit Arseniksäure Untersuchungen ausgeführt.

Wird Uranoxyd mit Phosphorsäure übergossen, so

---

1) Journ. für pract. Chem. XLIII, 321.

bildet sich eine gelbe Salzmasse, welche, wenn man sie mit siedendem Wasser behandelt, auf eine solche Weise zersetzt wird, dass sich einerseits ein basisches Salz, welches 2 Atome Uranoxyd mit 1 Atom Phosphorsäure verbunden enthält, bildet und ungelöst bleibt, während anderseits ein anderes Salz entsteht, welches sich mit gelber Farbe auflöst, welches aber aus dieser Lösung durch Verdunsten in citronengelben Krystallen angeschossen erhalten werden kann, und welches dann aus $\dddot{\bar{U}}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 5\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt ist. Beim gelinden Erwärmen verliert es einen Theil seines Wassers, wodurch es matt und hellgelb wird, aber der Rest von dem Wasser geht erst im Rothglühen daraus fort, wobei sich das Salz ausbreitet, ohne jedoch zu schmelzen. Durch Wasser wird es zersetzt, indem ein basischeres Salz gebildet wird und ungelöst zurückbleibt.

Durch Behandlung des Uranoxyds mit verdünnter Phosphorsäure bekommt man nach dem Auswaschen ein nicht krystallinisches hellgelbes Salz, welches beim Glühen dunkler wird, aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Dieses Salz ist nach der Formel $\dddot{\bar{U}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 4\dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt; aber da es 3 Atome Wasser zwischen + 120° und 170° verliert und das restirende 1 Atom Wasser nachher erst in höherer Temperatur, so ist W e r t h e r der Ansicht, dass dieses 1 Atom Wasser als von der Phosphorsäure chemisch gebunden in die Verbindung eintrete, und dass daher die Formel für das Salz $= (\dddot{\bar{U}} + \dot{\bar{H}})\, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 3\dot{\bar{H}}$ werde. Eine solche Formel steht allerdings in einem gewissen Zusammenhange mit den Verbindungen, welche wir gleich nachher kennen lernen werden, aber ich möchte doch, gestützt

auf die im Vorhergehenden, S. 115, entwickelten Gründe, glauben, dass diese Verbindungsart auf eine ganz andere Weise betrachtet werden müsse, dass das Salz nach der Formel $\dot{H}^3 a\ddot{\ddot{P}} + (2\ddot{\overline{U}}a\ddot{\ddot{P}} + \ddot{\overline{U}}) + 6\dot{H}$ zusammengesetzt sei, und dass die in dieser Formel bezeichneten 6 Atome Wasser aus dem Salz bei + 120 —170° fortgehen.

Setzt man Phosphorsäure zu einer Lösung von essigsaurem Uranoxyd, so erhält man ein, nach dem Auswaschen deutlich krystallinisches Pulver, welches etwas dunkler gefärbt ist als das vorhergehende Salz. Dieses Pulver besteht aus $\ddot{\overline{U}}a\ddot{\ddot{P}} + 9\dot{H}$, von welchem Wassergehalt 2 Atome schon bei + 60° daraus weggehen, eine zweite Portion darauf in höherer Temperatur, und der Rest erst im Glühen. Wollte man nun annehmen, dass ein Theil des Wassers von der Phosphorsäure chemisch gebunden in die Verbindung eintrete, so würde nach meiner Vorstellung die Formel = $\dot{H}^3 a\ddot{\ddot{P}} + (2\ddot{\overline{U}}a\ddot{\ddot{P}} + \ddot{\overline{U}}) + 24\dot{H}$ werden. Dasselbe Salz wird mit demselben Wassergehalt auch gebildet, wenn man salpetersaures Uranoxyd durch gewöhnliches phosphorsaures Natron zersetzt, oder wenn man $\dot{N}a^3 a\ddot{\ddot{P}}$ nur unvollständig mit salpetersaurem Uranoxyd ausfällt, den ersten Niederschlag abfiltrirt, und dann die durchgegangene Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Uranoxyd versetzt.

Wird die Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit einem Ueberschuss von $\dot{N}a^3\ddot{\ddot{P}}$ versetzt, so schlägt sich ein dunkelgelbes, zusammen gebackenes Salz nieder, welches sich wieder auflöst, wenn man mehr von dem $\dot{N}a^3\ddot{\ddot{P}}$ zusetzt. Geschieht dieses nicht, so ist das zuerst Ausgefällte nach der Formel $\dot{N}a\ddot{\overline{U}}^5\ddot{\ddot{P}}^2$

$+ 3\dot{H}$ zusammen gesetzt, welche Formel in $\dot{N}a^5\ddot{\ddot{\bar{P}}}$ $+ 5(\ddot{\bar{U}}\ddot{\ddot{\bar{P}}} + 2\ddot{\bar{U}}) + 9\dot{H}$ umgesetzt werden muss. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von $\dot{N}a^3\ddot{\ddot{\bar{P}}}$ mit einer unzureichenden Quantität von salpetersaurem Uranoxyd versetzt. — Setzt man hierbei so viel $\dot{N}a^3\ddot{\ddot{\bar{P}}}$ hinzu, dass sich ein bedeutender Theil von dem Niederschlage wieder aufgelöst hat, und untersucht man das dann noch Ungelöste, so findet man in den das Salz constituirenden Bestandtheilen andere Verhältnisse, die aber nicht völlig erforscht worden sind.

Im Zusammenhang hiermit hat Werther zwei im Mineralreiche vorkommende phosphorsaure Uranoxyd-Verbindungen untersucht, und er hat gefunden, dass der Uranit in Betreff seiner Zusammensetzung mit der Formel $\dot{C}a^3\ddot{\ddot{\bar{P}}} + 2(\ddot{\bar{U}}\ddot{\ddot{\bar{P}}} + 2\ddot{\bar{U}}) + 24\dot{H}$ ausgedrückt werden kann, worin die Kalkerde einem geringen Theil nach durch Baryt ersetzt worden ist. Der Chalkolith ist dagegen eine analoge Kupferverbindung $= \dot{C}u^3\ddot{\ddot{\bar{P}}} + 2(\ddot{\bar{U}}\ddot{\ddot{\bar{P}}} + 2\ddot{\bar{U}}) + 24\dot{H}$.

Durch Verdunsten einer Lösung von salpetersaurem oder von essigsaurem Uranoxyd mit einem Ueberschuss von Arseniksäure wird eine Flüssigkeit erhalten, woraus ein Salz in undeutlichen Krystallen anschiesst, welches im Glühen Wasser, Sauerstoff und arsenige Säure abgibt, mit Zurücklassung eines gelb gefärbten basischeren Salzes, welches sich in Mineralsäuren und in kohlensaurem Ammoniak auflöst, aber nicht in Essigsäure und in Wasser. Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $\ddot{\bar{U}}\ddot{\ddot{As}}$ $+ 5\dot{H}$, welche Werther jedoch mit $\ddot{\bar{U}}\dot{H}^2\ddot{\ddot{As}} + 3\dot{H}$ ausdrückt, weil das Salz 3 Atom Wasser bei $+150^0$ abgibt.

Setzt man Arseniksäure zu essigsaurem Uranoxyd, so bildet sich ein gelber Niederschlag, welcher $\frac{8}{9}$ von seinem Wasser bei $+ 120^0$ verliert, und dessen Zusammensetzung mit der Formel $\dot{H}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s + 2(\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{U}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s + 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{U}}) + 24\dot{\bar{H}}$ ausgedrückt wird. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man salpetersaures Uranoxyd mit Arseniksäure kocht, bis ein grosser Theil von der Salpetersäure dabei ausgetrieben worden ist, und dann Wasser hinzufügt, wodurch dieses Salz abgeschieden wird. Setzt man salpetersaures Uranoxyd zu einer Lösung von saurem arseniksauren Kali, so scheidet sich ein blassgelbes Pulver ab, welches von $\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{U}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s + 6\dot{\bar{H}}$ ausgemacht zu werden scheint. Aber da es bei der Untersuchung einen geringen Gehalt an Kali und verschiedene Verhältnisse herausstellte, so kann man sich keine sichere Vorstellung über die wahre Zusammensetzung dieses Salzes machen.

Wird salpetersaures Uranoxyd mit einem Ueberschuss von $\dot{N}a^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s$ versetzt, so schlägt sich das Uranoxyd in Gestalt eines blassgelben schleimigen Pulvers nieder, welches beim Auswaschen mit durch das Filtrum geht. Es muss daher zuerst mit einer Lösung von Salmiak und darauf mit Alkohol gewaschen werden. Beim Erhitzen wird es rothgelb, nimmt aber beim Erkalten seine ursprüngliche Farbe wieder an. Durch siedende Essigsäure wird es, wiewohl schwierig zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\dot{N}a^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s + 2(\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{U}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s + 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{U}}) + 15\dot{\bar{H}}$.

Durch Kochen der Verbindung $\dot{H}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s + 2(\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{U}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{A}s + 2\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{U}}) + 24\dot{\bar{H}}$ mit basischem essigsauren Kupferoxyd hat Werther[1]) ferner auch die dem Chalko-

1) Journ. für pract. Chem. XLIV, 127.

lith entsprechende Arsenik-Verbindung = $\dot{C}u \dddot{\ddot{A}}s$ + 2($\ddot{\ddot{U}} \ddot{\ddot{A}}s$ + 2$\ddot{\ddot{U}}$) + 24$\dot{H}$ dargestellt. Das Salz verliert dabei seine Farbe und wird grün, indem das von der Arseniksäure gebundene Wasser aus der Verbindung austritt und durch Kupferoxyd ersetzt wird. Dagegen glückte es nicht, künstlichen Chalkolith darzustellen.

Chemische Analyse. Trennung der Talkerde von Kali und Natron.

Heintz [1]) trennt Talkerde von Kali und Natron auf die Weise, dass er aus ihrer gemeinschaftlichen Lösung in Salzsäure zuerst die Talkerde durch Phosphorsäure und Ammoniak ausfällt. Nachdem dann die Flüssigkeit durch Kochen von überschüssigem Ammoniak befreit worden ist, wird die darin vorhandene Phosphorsäure durch salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd ausgefällt, der Ueberschuss von dem Bleisalz durch kohlensaures oder kaustisches Ammoniak wieder abgeschieden, und da dann Kali und Natron noch die einzigen Basen in der Lösung sind, so werden diese nach gewöhnlichen Methoden geschieden.

Sonnenschein [2]) wendet zur Trennung dieser Körper kohlensaures Silberoxyd an. Er kocht zu diesem Endzweck die Chlorverbindungen derselben mit kohlensaurem Silberoxyd unter fortwährendem Umrühren, filtrirt dann so warm wie möglich und wäscht das Abgeschiedene mit siedendem Wasser aus. Das Abgeschiedene ist nun ein Gemenge von Talkerde und Chlorsilber, woraus die erstere durch Salzsäure ausgezogen und dann durch Ausfällung als phosphorsaure Talkerde bestimmt wird. Die hierdurch von der Talkerde befreite Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und enthält ein wenig Silberoxyd aufgelöst, welches

1) Poggend. Ann. LXXIII, 119.
2) Das. LXXIV, S. 313.

durch Salzsäure daraus abgeschieden wird. Die Alkalien werden dann daraus nach gewöhnlichen bekannten Methoden bestimmt.

Bestimmung der Thonerde.

Fresenius[1]) hat gefunden, dass aus einem Gemisch von Thonerde und Eisenoxyd die erstere, wenn das letztere in grösserer Menge darin vorhanden ist, nicht vollständig durch Kali ausgezogen wird. Er hat ferner gefunden, dass die Thonerde nicht vollständig durch Ammoniak ausgefällt wird, wenn man das letztere zu der Flüssigkeit setzt, welche erhalten wird, wenn man die Lösung der Thonerde in Kali mit Salzsäure versetzt, worin organische Körper aufgelöst vorkommen. Er schreibt daher vor, dass man, wenn Thonerde und Eisenoxyd sich in einer Flüssigkeit aufgelöst befinden, das Eisenoxyd zuerst durch schwefligsaures Natron darin zu Oxydul reducirt, dann alles mit kohlensaurem Natron ausfällt und den Niederschlag mit kaustischem Natron auskocht. Die Lösung der Thonerde in dem Natron wird darauf mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, die Lösung mit ein wenig chlorsaurem Kali behandelt, um vorhandene organische Körper zu zerstören, und dann die Thonerde durch Ammoniak vollständig niedergeschlagen.

Scheidung des Nickels von Kobalt.

Liebig[2]) theilt folgende, in mehreren Fällen anwendbare Trennungs-Methode des Nickels von Kobalt mit. Die gemengten Oxyde werden mit Cyanwasserstoffsäure und Kali so lange erwärmt, bis sich alles aufgelöst hat. Man kann dazu auch reines Cyankalium anwenden, welches namentlich frei von cyansaurem Kali ist. Dann wird die Lösung gekocht, wobei überschüssige Cyanwasserstoffsäure weggeht, wäh-

---

1) Journ. für pract. Chemie XLV, 261.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 244.

rend das Kalium-Kobaltcyanür unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Kalium-Kobaltcyanid verwandelt wird. Versetzt man dann die noch warme Flüssigkeit mit reinem geschlämmten Quecksilberoxyd, so schlägt sich alles Nickel daraus nieder, theils als Oxyd und theils als Cyanür, und es kann dann seinem Gewichte nach bestimmt werden. Die von dem Nickel abfiltrirte Flüssigkeit, welche alles Kobalt enthält, wird im Sieden mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, wodurch Kupfer-Kobaltcyanid niedergeschlagen wird, welches beim Behandeln mit Kali Kupferoxyd ungelöst lässt, während man eine Lösung von Kalium-Kobaltcyanid bekommt, und da die Zusammensetzung des Kalium-Kobaltcyanids bekannt ist, so kann man sowohl nach diesem, als auch nach dem daraus abgeschiedenen Kupferoxyd die vorhandene Quantität von Kobalt berechnen. Will man jedoch das Kobalt direct bestimmen, so geschieht dieses am besten dadurch, dass man das Kupfer-Kobaltcyanid glüht, den Rückstand in Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure auflöst, aus der Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausfällt, und darauf das Kobalt durch kaustisches Kali, worauf man es in Wasserstoffgas reducirt.

Liebig schlägt ferner noch folgende Scheidungsmethode dieser Metalle vor. Die Lösung derselben in Cyanwasserstoffsäure wird mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt und gekocht, worauf Kobaltcyanid und Nickelcyanür in der Lösung vorhanden sind. Wird dann diese Lösung mit Schwefel und Schwefelammonium versetzt, so scheidet sich Schwefelnickel ab, während Kobaltcyanidammonium und Schwefelammonium in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Aber diese Methode ist nicht genauer geprüft worden, was dagegen mit der vorhergehenden der Fall ist.

Silberprobe.

Als eine einfache qualitative Probe auf Silber empfiehlt Runge [1]), dass man den Körper, welcher auf Silber geprüft werden soll, in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von saurem chromsauren Kali (16 Theile Wasser, 1½ Theil chromsaures Kali und 2 Theile Schwefelsäure) taucht, wodurch er sich roth färbt. Am reinen Silber tritt diese Farbe am deutlichsten hervor, aber sie wird in dem Maasse schwächer, wie das Silber mehr Kupfer enthält. Plattirte und versilberte Gegenstände können auf diese Weise ebenfalls geprüft werden.

Bestimmung des Molybdäns.

H. Rose [2]) bestimmt die Molybdänsäure quantitativ auf die Weise, dass er sie in Wasserstoffgas glüht, wodurch sie zu Molybdänoxyd reducirt wird. (Wir haben inzwischen im Vorhergehenden, S. 55, gesehen, dass dadurch zwei verschiedene Producte gebildet werden können, nämlich $\ddot{M}o$ und $\dddot{M}o$. Die Operation kann durch Einleiten von Wasserstoffgas in einen Platintiegel geschehen, in dessen Deckel ein Loch eingebohrt worden ist. Ist die Molybdänsäure mit Ammoniak verbunden, so kann sie ebenfalls auf dieselbe Weise behandelt werden.

Wenn die Molybdänsäure mit einem fixen Alkali verbunden ist, so kann sie nach der Neutralisation mit Salpetersäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul vollständig ausgefällt werden. Das molybdänsaure Quecksilberoxydul schlägt sich gelb und voluminös nieder, aber es sinkt dann bald zusammen, worauf man es mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul auswäscht, weil es in reinem Wasser etwas auflöslich ist. Dieser Nie-

1) Polyt. Centralblatt. Nro 4.

2) Poggend. Ann. LXXV. 319.

derschlag wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und nachher in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht. Nach der Abscheidung des molybdänsauren Quecksilberoxyduls versetzt man die Flüssigkeit mit ein wenig Schwefelsäure und verdunstet sie bis zur Trockne, wodurch das darin vorhandene Quecksilberoxydul in Quecksilberoxyd übergeht, welches nun als basisches schwefelsaures Salz ungelöst zurückbleibt, wenn man die trockne Masse mit Wasser behandelt. Nach der Abscheidung des basischen schwefelsauren Quecksilberoxyds befindet sich dann das schwefelsaure Alkali in der Flüssigkeit aufgelöst, dessen Gewicht auf gewöhnliche Weise bestimmt werden kann.

Quantitative Bestimmung der Arseniksäure.

Werther[1]) hat vorgeschlagen, die Arseniksäure, wenn sie sich in einer Lösung in Gestalt eines Kalisalzes befindet, dadurch quantitativ zu bestimmen, dass man die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und dann essigsaures Uranoxyd im Ueberschuss zusetzt, wodurch arseniksaures Uranoxyd niedergeschlagen wird, welches nach dem Glühen $\dddot{U}^2\ddot{\bar{A}}s$ ist. Es muss dabei zuerst mit einer Lösung von Salmiak und darauf mit Spiritus ausgewaschen werden. Bei der Fällung darf sich kein Ammoniaksalz in der Lösung befinden, weil sonst der Niederschlag Ammoniakhaltig wird, welches beim Glühen des Niederschlags reducirend darauf wirkt. Eben so muss bei der Fällung die Gegenwart von Erden vermieden werden, weil sie dabei sonst mit ausgefällt werden.

Scheidung des Arseniks von Antimon.

Meyer[2]) wendet die Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons in Wasser an, um Antimon von Arsenik zu trennen. Zu diesem Endzweck verpufft man

1) Journ. für pract. Chem. XLIII, 346.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 236.

wird sie geglüht, wodurch sie sich in βphosphorsaures Salz verwandelt, so bleiben 2 bis 8 Procent in der Lösung zurück, wenn man Ammoniak zu ihrer Lösung in Salpetersäure setzt. Soll die Methode glücken, so muss ein βphosphorsaures Salz vorher in αphosphorsaures verwandelt werden und dieses geschieht am besten, dass man es mit der 6fachen Gewichtsmenge eines Gemisches von 1 Atom $\dot{K}\ddot{C}$ und 1 Atom $\dot{Na}\ddot{C}$ zusammenschmilzt. Inzwischen zeigen die Verbindungen der βPhosphorsäure mit den alkalischen Erden auch darin Schwierigkeiten, dass sie sich dabei nicht so leicht in αphosphorsaure Salze umsetzen lassen, wenigstens nicht, wenn nicht das Glühen stark und anhaltend geschieht. Behandelt man ein βphosphorsaures Salz mit einer freien Mineralsäure, besonders mit concentrirter Schwefelsäure, so geht es ebenfalls in αphosphorsaures Salz über; diese Umsetzung geschieht jedoch weit unvollständiger, als durch Schmelzen mit Alkali im Ueberschuss.

Trennung der Phosphorsäure von Eisenoxyd.

Fresenius[2]) empfiehlt zur Bestimmung der Phosphorsäure, wo sie sich mit vielem Eisenoxyd und alkalischen Erden vorfindet, dass man die Lösung davon in Salzsäure mit schwefligsaurem Natron erhitzt, bis die Farbe derselben hellgrün geworden, und die schweflige Säure durch Kochen entfernt worden ist, worauf man einige Tropfen Chlorwasser zusetzt und durch essigsaures Natron basisches phosphorsaures Eisenoxyd niederschlägt. Durch Hinzufügen von mehr Chlorwasser und Kochen, bis die Flüssigkeit klar geworden ist, wird alle Phosphorsäure ausgefällt. Die Phosphorsäure und Eisenoxyd werden nachher durch

---

1) Journ. für pract. Chemie XLV, 258.

Auflösen in Salzsäure und Zusetzen von Schwefelammonium geschieden.

Trennung der Phosphorsäure von Thonerde.

Wenn sich Thonerde und Phosphorsäure in einem Alkali aufgelöst befinden, so trennt sie Fresenius [1] auf die Weise von einander, dass er die Flüssigkeit zunächst mit etwas Salzsäure übersättigt und mit chlorsaurem Kali kocht, um organische Stoffe darin zu zerstören, wenn sie darin vorhanden seyn sollten, und dann mit Ammoniak ausfällt, nachdem vorher ein wenig Chlorbarium zugesetzt worden ist. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung in der Wärme mit Chlorbarium gesättigt, dann kaustisches Natron hinzugesetzt und erwärmt, wobei sich nun die Thonerde auflöst, während die Phosphorsäure mit dem Baryt verbunden zurückbleibt. Die Bestandtheile werden darauf nach schon bekannten Methoden geschieden.

Bestimmung der Kohlensäure.

Vohl [2] hat eine von ihm angewandte Methode bekannt gemacht, um mit grösster Genauigkeit die Quantität von Kohlensäure zu bestimmen, welche sich in einer ihrer Verbindungen befindet. Die Methode kann nicht kurz und ohne Zeichnung mitgetheilt werden, und da Vohl ausserdem dabei in eine Menge von Specialitäten eingeht, so glaube ich hier nur auf die Abhandlung hinweisen zu müssen.

Brom in Salzsoolen.

Fehling [3] hat einige Versuche angestellt, um Brom in Salzsoolen quantitativ zu bestimmen. Da er bei vorläufigen Prüfungen gefunden hatte, dass der Gehalt an Brom nicht grösser war, als 0,02 Grammen in 60 Grammen Mutterlauge, so bereitete er sich 10

1) Journ. für pract. Chemie XLV, 258.
2) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 247. 377.
3) Journ. für pract. Chem. XLV, 269.

verschiedene Probe-Flüssigkeiten, welche auf 60 Grammen reinen Kochsalzes mit so viel Bromkalium versetzt wurden, dass der Bromgehalt darin von 0,002 bis 0,02 variirte. Wenn dann diese Probe-Flüssigkeiten mit ihrem gleichen Volum Aether vermischt und mit etwas Chlorwasser versetzt wurden (zu wenig und zu viel Chlor ist nachtheilig, weil die Farbe in beiden Fällen schwächer wird, wie wenn man die richtige Quantität getroffen hat), so erhielt er 10 Flüssigkeiten, welche durch die ungleiche Farbe-Intensität, die dabei der Aether angenommen hatte, zur Vergleichung mit den Salzlaugen, welche der Prüfung unterworfen wurden, dienten. Er giebt an, dass er auf diese Weise einen Bromgehalt von $\frac{1}{30000}$ bis $\frac{1}{60000}$ in einer Lauge mit Sicherheit hätte bestimmen können.

Er hat jedoch den so gefundenen Gehalt an Brom noch auf andere Weise controllirt. Da er nämlich gefunden hatte, dass sich Bromsilber in den ersten Portionen der Fällungen befindet, welche beim Vermischen einer Brom-haltigen, an Salzsäure sehr reichen Flüssigkeit, mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten werden, so concentrirte er so zu sagen auf diese Weise den in der Salzlauge vorhandenen Bromgehalt dadurch, dass er die Silberlösung in der Wärme zusetzte. Das dabei erhaltene Gemisch von Chlor und Bromsilber wurde gewogen und darauf nach Berzelius Methode mit Chlorgas in der Wärme behandelt, wobei man bekanntlich nach dem Gewichts-Verlust den darin enthaltenen Bromgehalt berechnen kann. Der auf diese Weise gefundene Bromgehalt stimmte mit dem überein, welche durch Vergleichung der Färbung des Aethers erhalten war.

Nöllner[1]) hat eine Methode beschrieben, welche er anwendet, um bei gewissen technischen Zwecken die Quantität von Stickstoff zu bestimmen, welche in einem Körper enthalten ist. Das Material wird mit Kalkhydrat in einem Rohr vermischt, und einer allmälig steigenden Erhitzung ausgesetzt, gleichwie bei einer gewöhnlichen Verbrennungs-Analyse organischer Körper, und das Ammoniakgas, welches dann entwickelt wird, in einer Lösung von Weinsäure in Alkohol aufgefangen. Dabei schlägt sich saures weinsaures Ammoniumoxyd nieder, welches mit Alkohol rein gewaschen und gewogen wird, worauf man danach den Gehalt an Stickstoff berechnet. Er glaubt, dass das saure weinsaure Ammoniumoxyd für diesen Fall besser sey, als Ammonium-Platinchlorid, welches man sonst bei diesen Verbrennungen anwendet, theils weil man sich leichter reine Weinsäure als reines Platinchlorid verschaffen könne, theils weil das saure weinsaure Salz nicht so schwer wie die Platinverbindung wäre, so dass es bei einerlei Volum mehr Stickstoff enthalte als das letztere. Anstatt des von Will und Varrentrapp angewandten Kugel-Apparats wendet Nöllner drei mit einander durch Röhren in Verbindung gesetzte Opodeldoc-Flaschen an, welche die Lösung der Weinsäure enthalten, und welche also zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Ammoniaks dienen.

Nesbit[2]) hat gefunden, dass sich der Gehalt an Stickstoff in salpetersauren Salzen vollkommen in Ammoniak verwandeln lässt, wenn man ein solches Salz mit einer freien Säure auf ein Salz einwirken

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 314.

1) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 281.

lässt, welches sich in Säuren mit Entwickelung von Wasserstoffgas auflöst. Am besten ist es dabei, Zink anzuwenden und davon 20 bis 30 Mal so viel zu nehmen, wie das Salz beträgt, welches untersucht werden soll. Das Zink wird zuerst mit ein wenig Wasser übergossen und die für die Lösung desselben erforderliche Quantität von Säure abgewogen, und $\frac{1}{10}$ von derselben aufgegossen. Wenn dann die Gas-Entwickelung angefangen hat, so setzt man eine geringe Quantität von dem in Wasser aufgelöstem salpetersauren Salz zu dem Zink, und sorgt dafür, dass das Gefäss, worin sich dasselbe befindet, kalt erhalten wird. Man setzt darauf allmälig von der Säure und dem Salz hinzu, aber in dem Verhältnisse, dass ungefähr $\frac{1}{4}$ von der Säure noch übrig ist, nachdem schon alles Salz und das Waschwasser, womit die Lösung desselben aus dem Gefässe nachgespült wurde, in das Lösungs-Gefäss für das Zink gekommen ist. Dann giesst man den restirenden Theil von der Säure hinein. Nach völlig beendigter Gas-Entwickelung wird hierauf das ungelöste Zink abfiltrirt und mit ein wenig Wasser gewaschen. Die Lösung des Zinks wird mit Kalkhydrat oder kaustischem Kali destillirt und das dabei überdestillirende Ammoniak auf die Weise quantitativ bestimmt, dass man es mit einer Säure von bestimmter Stärke neutralisirt. Bei einer Bestimmung des Stickstoff nach dieser Methode muss man genau darauf achten, dass die Gas-Entwickelung nicht zu rasch stattfindet, weil sich sonst die Flüssigkeit durch das raschere Lösen des Zinks erwärmt und in Folge dessen leicht Stickstoff in Gestalt von Stickoxyd weggehen kann. Diese Methode ist durch einige Analysen der salpetersauren Salze von Kali, Baryt und Blei controllirt worden, wobei

sie sehr befriedigende Resultate lieferte. Nesbit giebt an, dass er auch einige Versuche über das Verhalten organischer Alkaloide und deren Metamorphosen unter der Einwirkung von Wasserstoff in Statu nascenti angestellt habe, aber er hat diese Untersuchung nicht verfolgt, ungeachtet er glaubt, dass dabei sehr wichtige Beobachtungen und Resultate erhalten werden könnten, um die innere Constitution derselben zu beurtheilen. Caffein und Chinin geben dabei ihren ganzen Gehalt an Stickstoff in Gestalt von Ammoniak ab, aber Harnstoff liefert dadurch nur die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak, während die andere Hälfte des Stickstoffs in Gestalt einer Cyanverbindung zu bleiben scheint.

Anwendung des Salmiaks in der chemischen Analyse.

H. Rose[1]) hat eine grosse Anzahl von Versuchen mit Salmiak angestellt, und er hat dabei mehrere Fälle beobachtet, für welche man dieses Salz in der chemischen Analyse anwenden kann. Da sich die Titansäure nicht im Gewicht verändert, wenn man sie mit Salmiak gemengt glüht, so versuchte er, damit die Verbindungen der Titansäure mit Alkalien zu analysiren. Dadurch entstehen nämlich freie Titansäure und Verbindungen der Alkali-Metalle mit Chlor, und aus dem beobachteten Gewichts-Unterschied kann darauf berechnet werden, in welchen Quantitäten die Titansäure und das Alkali verbunden waren. Die auf diese Weise berechnete procentische Zusammensetzung kann ausserdem dadurch controllirt werden, dass man, wenn weiter keine Gewichts-Veränderung mehr stattfindet, die Chlorverbindung mit Wasser auszieht, wobei die Titansäure unaufgelöst bleibt. Auf diese Weise hat er das saure titansaure Kali analysirt, welches

---

1) Poggend. Ann. LXXIV, 562.

sich unter einem Mikroscope vollkommen krystallinisch zeigte, und welches nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ nach der Formel $\dot{K}\ddot{Ti} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt ist. — Das saure titansaure Natron, welches nicht krystallinisch ist, war nach der Formel $\dot{Na}^2\ddot{Ti}^9 + 5\dot{H}$ zusammengesetzt.

Schwefelsaures Kali verwandelt sich durch Glühen mit Salmiak vollständig in Chlorkalium. Auf dieselbe Weise wird auch schwefelsaurer Baryt zersetzt, wenn man ihn mit Salmiak glüht, wiewohl es selbst durch wiederholtes Vermischen und Glühen mit Salmiak fast nicht möglich wird, ihn vollständig zu zersetzen. Schwefelsaure Talkerde wird nicht dadurch zersetzt.

Selensaurer Baryt verwandelt sich dabei in ein Gemenge von selensaurem Baryt, Chlorbarium und metallischem Selen.

Thonerde verflüchtigt sich grösstentheils, wenn man sie im Glühen mit Salmiak behandelt. Aber durch fortgesetztes Glühen nimmt ein kleiner Theil davon eine so bedeutende Dichtigkeit an, dass sie der Einwirkung des Salmiaks widersteht. Schwefelsaure Thonerde verflüchtigt sich dagegen vollständig. Alaun wird dabei zwar vollständig zersetzt, aber der Rückstand ist nicht reines Chlorkalium, sondern er wird von einer schwierig zu verflüchtigenden Verbindung von Chlorkalium und Chloraluminium ausgemacht.

Beryllerde verhält sich ähnlich wie Thonerde. Durch Glühen von Eisenoxyd mit Salmiak verflüchtigt sich ein bedeutender Theil Eisenchlorid, während eine bedeutende Quantität Eisenoxyd sich auf dem Deckel des Tiegels in krystallinischer Form absetzt. Manganoxyd geht dadurch in Manganchlorür über, in-

zwischen wird dabei in Folge von Oxydation auch etwas Manganoxydul gebildet. Die Oxyde von Nickel und Kobalt verwandeln sich dabei in regulinische Metalle. Arsenik-Nickel wird dabei nur partiell zersetzt, indem Arsenik verflüchtigt wird und Chlormetall zurückbleibt. Wismuthoxyd wird zu metallischem Wismuth reducirt

Chlorsilber verändert sich nicht, und Silberoxyd giebt ein Gemenge von metallischem Silber und Chlorsilber. Antimonsilber wird unvollständig zersetzt. Bleioxyd verwandelt sich in Chlorblei, welches sich bei dem Glühen mit dem Salmiak verflüchtigt. Schwefelblei verwandelt sich zuerst in ein Gemenge von Schwefelblei und Salmiak, aber durch fortgesetzte Behandlung mit Salmiak wird es vollständig zersetzt und verflüchtigt. Zinkoxyd verflüchtigt sich als Chlorzink, wiewohl schwierig beim Abschluss der Luft. Schwefelsaures Zinkoxyd verhält sich eben so. Chromoxyd wird nicht dadurch verändert, aber schwefelsaures Chromoxyd-Kali und chromsaures Kali geben ein Gemenge von Chromoxyd und Chlorkalium. Salpetersaures Uranoxyd verwandelt sich in Uranoxydul.

Kieselsäure verändert sich zwar etwas im Gewicht, aber sie nimmt durch fortgesetztes Glühen eine solche Dichtigkeit an, dass sie nicht weiter mehr angegriffen wird. Kieselsaures Natron wird wenig angegriffen.

Phosphorsaures Natron erleidet eine partielle Zersetzung, wobei etwas Chlornatrium gebildet wird. Durch fortgesetztes Glühen beim Zutritt der Luft geht Chlorwasserstoffsäure weg, während phosphorsaures Natron wieder gebildet wird, wodurch eine abwechselnde Vermehrung und Verminderung im Gewicht der Masse stattfindet. Phosphorsaurer Baryt verhält sich eben so. Hierbei werden analoge Verbindungen wie Apatit und Grünbleierz gebildet. Phosphorsaurer Kalk verändert beim Glühen mit Salmiak nicht sein Gewicht.

Was die Verbindungen der Antimonsäure und Arseniksäure mit Alkalien anbetrifft, so ist derselben schon im Vorhergehenden, S. 182, Erwähnung geschehen. Aber der arseniksaure Kalk wird auch durch

Glühen mit Salmiak vollständig zersetzt. Dagegen wird nicht die arseniksaure Talkerde angegriffen.

Borax verändert sich nicht durch Glühen mit Salmiak. Die Verbindungen von Fluor, Brom und Jod werden nur partiell zersetzt. Salpetersaures Kali verwandelt sich dabei leicht in Chlorkalium.

Anwendung des Schwefelwasserstoffs zur chemischen Analyse.

Ebelmen [1]) hat angegeben, dass wenn man Schwefelwasserstoffgas im Glühen über ein Gemenge von Manganoxyd mit entweder Nickeloxyd oder Kobaltoxyd geleitet hat, nachher durch verdünnte Salzsäure nur das Mangan ausgezogen wird, während die Schwefelverbindung des anderen Metalls ungelöst zurückbleibt. Man kann sich daher dieser Methode zur quantitativen Trennung derselben bedienen.

Wird arseniksaures Zinnoxyd in Schwefelwasserstoff geglüht, so verflüchtigt sich alles Arsenik als Schwefelarsenik, während Schwefelzinn zurückbleibt Auf dieselbe Weise soll man alles Arsenik aus arseniksaurem Eisenoxyd scheiden und das Oxyd als Schwefeleisen erhalten können.

Organische Stoffe in Mineralwasser.

Dupasquier [2]) wendet Goldchlorid zur Entdeckung organischer Körper in einem Mineralwasser an. Setzt man Goldchlorid zu einem solchen Wasser, welches nur eine unbedeutende Spur von organischen Stoffen enthält, so behält es im Sieden seine gelbe Farbe. Ist aber der organische Körper in grösseren Mengen vorhanden, so färbt es sich dabei mehr oder weniger unter Abscheidung von metallischem Gold bei dem Kochen. Forchhammer [3]) wendet zu diesem Endzweck übermangansaures Kali an, und er bemerkt, dass der Zusatz von diesem Salz, welcher im aufgelösten Zustande und im Sieden geschehen muss, im directen Verhältnisse zu der Quantität von organischen Körpern stehe, welche in dem Wasser aufgelöst vorhanden sind.

---

1) L'Instit. 119.

2) Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 164.

3) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 163

Pflanzenchemie.

Reifen der Früchte.

Fremy[1]) hat sehr schöne Untersuchungen über das Reifen der Früchte ausgeführt. Er ist dabei zu gewissen allgemeinen Resultaten gekommen, über die ich hier wohl Bericht zu erstatten haben würde, aber da sie sich auf eine Menge von Einzelheiten gründen, die unter sich im Zusammenhang stehen, und welche die Metamorphosen der Körper berühren, welche mit dem Pektin verwandt sind, so will ich weiter unten in einem Zusammenhange Alles das anführen, was Fremy in dieser Beziehung geleistet hat.

Einfluss der arsenigen Säure auf Pflanzen.

Chatin[2]) hat die Einwirkung der arsenigen Säure auf Pflanzen studirt. Er hat angeblich die Beobachtung gemacht, dass wenn man die Wurzeln einer Pflanze entblösst und sie mit einem Wasser begiesst, welches nur $\frac{1}{2000}$ seines Gewichts arseniger Säure enthält, die Pflanze fast niemals in den drei ersteren Tagen abstirbt, und dass sie selbst nachher fortleben kann, indem sie nur in einen kränklichen Zustand versetzt wird, der das Wachsthum der Pflanze verhindert, so dass die Blätter gelb und zuweilen trocken werden. Im Uebrigen hat die Abhandlung ein mehr

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 1.
2) Das. XXIII, 105.

pflanzenphysiologisches Interesse. Filhol[1]) giebt an, dass er die Angaben von Chatin meistens bestätigt gefunden habe.

Einfluss der Zeit auf die Bildung von Verbindungen.

Liebig[2]) hat auf den, von jedem Chemiker schon beobachteten Einfluss aufmerksam gemacht, welchen die Zeit auf die Bildung gewisser chemischer Verbindungen ausübt. Als Beispiel dafür hat er den Umstand hervorgehoben, dass Oxalsäure, wenn man sie bis zur völligen Sättigung in heissem Alkohol auflöst, beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt, dass aber, wenn man die Lösung eine Zeitlang an einem + 40° bis 60° warmen Orte stehen lässt, viel weniger davon wieder anschiesst. In dem letzteren Falle kann man nachher in der Lösung sowohl saures als auch neutrales oxalsaures Aethyloxyd nachweisen. Dasselbe findet statt, wenn man Hippursäure auf dieselbe Weise behandelt. Inzwischen geschieht diess nicht mit allen Säuren, z. B. nicht mit der Benzoësäure, von der eine völlig gesättigte Lösung in Alkohol längere Zeit heiss erhalten werden kann, und welche dann doch beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Vermischt man die Lösung mit einigen Tropfen von einem Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt worden ist, so bildet sich bald Benzoeäther.

Mellithsäure.

Diesel[3]), Erdmann[4]), Marchand und Schwarz[5]) haben im Laufe dieses Jahres die Mellithsäure bearbeitet. Diesel giebt an, dass man den Honigstein mit kohlensaurem Ammoniak nur unvollständig zersetzen könne, und dass die mit diesem daraus dar-

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XIV, 401.
2) Ann. de Ch. et de Phys. LXV, 350.
3) Archiv der Pharm. LIII, 299.
4) Journ. für pract. Chem. XLIII, 129.
5) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 46.

gestellte Lösung eine huminartige Säure eingemengt enthalte, welche von der Braunkohle herrührt, die dem Honigstein anhängt. Er bereitet daher die Säure auf die Weise, dass er das Mineral mit warmem Wasser behandelt, dem so viel Salpetersäure zugesetzt worden ist, als zur Zerstörung der huminartigen Säure erforderlich ist. Die Lösung wird darauf zu Ausfällung der Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd ausgefällt, wodurch ein Gemenge von mellithsaurem und kohlensaurem Bleioxyd niedergeschlagen wird. Dieses Gemenge wird ausgewaschen, mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Lösung der freigemachten Säure abfiltrirt und durch Verdunsten krystallisirt, wobei man sie in kleinen Körnern angeschossen erhält. Löst man sie dann in Alkohol, was schwierig geschieht, so schiesst sie daraus nicht mehr in Körnern sondern in Nadeln an.

Erdmann und Marchand geben an, dass die Mellithsäure nach den bis jetzt angewandten Methoden weder für sich noch in ihren Salzen rein erhalten werde, sondern dass dann stets geringe Quantitäten von Ammoniak darin enthalten seyen. Rein wird sie dagegen durch Behandlung ihres Ammoniumoxydsalzes mit Baryt erhalten, worauf man das gebildete Salz derselben mit Baryt durch Schwefelsäure zersetzt, die von dem Barytsalz abfiltrirte Lösung krystallisirt und die dabei erhaltene Säure umkrystallisirt. Auch wird sie dadurch rein erhalten, dass man sie mehrere Male nach einander durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd in Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Schwarz hat gefunden, dass das Silberoxydsalz

der Mellithsäure frei von eingemengtem Ammoniumoxyd erhalten werden kann, wenn man eine siedend heisse Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropfenweise mit einer Lösung von mellithsaurem Ammoniumoxyd versetzt, und er schreibt daher zur Bereitung einer reinen Mellithsäure vor, auf die angeführte Weise das Silbersalz davon zu bereiten und dieses durch Salzsäure zu zersetzen. Dadurch wird dann eine Säure erhalten, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume nur noch eine Spur von Feuchtigkeit bei + 200° verliert, und welche sich bei der Analyse nach der Formel $C^4O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt zeigte. Sowohl aus dieser Analyse als auch aus denen, welche von Erdmann, Marchand und Schwarz mit mehreren Salzen ausgeführt worden sind, folgt nun, dass die wasserfreie Mellithsäure $= C^4O^3$ ist, und dass die Unsicherheit, welche bis jetzt noch in der Kenntniss der richtigen Constitution dieser Säure bestand, davon herrührte, dass die Säure oder die von ihr analysirten Salze in Folge des darin eingemengten Ammoniumoxydsalzes eine geringe Menge von Wasserstoff enthalten hatten.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{A}gC^4O^3$, welches nach dem Trocknen bei + 100° nur noch einen Gehalt von 0,13 Procent Wasserstoff zeigte, während 1 Aequivalent davon einen procentischen Wasserstoffgehalt von 0,61 voraussetzt, ist völlig wasserfrei und scheint unter einem Mikroscope von einem krystallinischen, glänzenden, schuppigen Pulver ausgemacht zu werden, welches aus farblosen, durchsichtigen, quadratischen Tafeln besteht. Ist das Salz Ammoniak-haltig, so färbt es sich beim Erhitzen violettbraun, während

das reine Salz eine Temperatur von + 200° verträgt, ohne sich zu verändern.

Das *Bleioxydsalz*, nach dem Trocknen bei + 180° = $\dot{P}bC^4O^3$, wird erhalten, wenn man eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, besonders im Sieden, mit einer Lösung von freier Mellithsäure fällt. Dieses Salz hält gern Wasser zurück, und bei + 100° scheint es noch 1 Atom davon zurückzuhalten. Das bei + 180° getrocknete Salz gab jedoch beim Verbrennen nur 0,26 Procent Wasserstoff.

Das *Natronsalz* wird mit einem ungleichen Wassergehalt erhalten. Beim freiwilligen Verdunsten in der Kälte schiesst es in grossen, unregelmässigen Krystallen an, welche nach der Formel $\dot{N}aC^4O^3 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt sind, und welche bei + 160° das Wasser verlieren. Aus einer warmen concentrirten Lösung schiesst es beim Erkalten in breiten, dünnen Nadeln an, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{N}aC^4O^3 + 6\dot{H}$, und welche 3 Atome Wasser bei + 100° verlieren.

Das *Kalisalz* schiesst in Krystallen an, welche dem rhombischen System angehören, und welche nach der Formel $\dot{K}C^4O^3 + 3\dot{H}$ zusammengesetzt sind. Die Krystalle verwittern leicht. — Setzt man freie Mellithsäure zu einer concentrirten Lösung von dem neutralen Salze, so schlägt sich ein feines Krystallpulver nieder, welches durch Umkrystallisiren in kleinen, perlmutterglänzenden, breiten Krystallen erhalten wird, und welches ein *anderthalbsaures mellithsaures Kali* ist = $2\dot{K} + 3C^4O^3 + 9\dot{H}$. Es wäre von Interesse gewesen zu prüfen, wie viel Wasser durch Trocknen in erhöhter Temperatur ausgetrieben werden kann, weil man die rationelle Zusammensetzung

desselben der Formel $2\dot{K}C^4O^3 + \dot{H}C^4O^3 + 8\dot{H}$ entsprechend vermuthen kann.

Neutrales mellithsaures Ammoniumoxyd ist in nicht verwittertem Zustande nach der Formel $\dot{N}H^4C^4O^3 + 3\dot{H}$ zusammengesetzt. Das verwitterte Salz enthält 1 Atom Wasser weniger. Löst man dieses Salz in wenig Wasser und vermischt man die Lösung mit concentrirtem Ammoniak, so scheidet sich das Salz als ein feines Pulver daraus ab, welches sich allmälig zu deutlichen Krystallen vereinigt, welche aber dieselbe Zusammensetzung haben. Dieses Salz ist isomorph mit dem neutralen Kalisalze. — Zersetzt man den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff, welcher beim Vermischen von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem mellithsaurem Ammoniumoxyd erhalten wird, so bekommt man beim Verdunsten der Flüssigkeit ein in rhombischen Krystallen angeschossenes Salz, welches *dreifach-mellithsaures Ammoniumoxyd* $= \dot{N}H^4 + 3C^4O^3 + 6\dot{H}$ ist. Dieses Salz ist es, welches nach Wöhler's Versuchen gebildet wird, wenn man Euchronsäure mit Wasser bei $+ 200^0$ behandelt. Der Wasserverlust in höherer Temperatur ist für dieses Salz nicht bestimmt worden.

Mellithsaures Kupferoxyd schlägt sich Kali-haltig nieder, wenn man ein Kupfersalz mit mellithsaurem Kali ausfällt. Setzt man dagegen freie Mellithsäure zu essigsaurem Kupferoxyd in der Kälte, so bildet sich bei einer gewissen Concentration eine dicke hellblaue Gelée, worin sich nach einiger Zeit schöne dunkelblaue Krystalle bilden, zusammengesetzt nach der Formel $2\dot{C}u + 3C^4O^3 + 12\dot{H}$. — Vermischt man dagegen die Mellithsäure im Sieden mit essigsaurem Kupferoxyd, so erhält man einen flockigen

Niederschlag, der beim Waschen krystallinisch wird, wobei er aber Säure abgiebt. Das dann übrig bleibende Salz wird von $\dot{Cu}C^4O^3 + 4\dot{H}$ ausgemacht. Bei + 100° verliert es 3 Atome Wasser, während das Salz eine grüne Farbe annimmt, aber das vierte Wasseratom wird noch nicht völlig bei + 230° ausgetrieben. — Fällt man schwefelsaures Kupferoxyd mit neutralem mellithsaurem Ammoniumoxyd, so entsteht ein schönes himmelblaues Salz, welches mikroscopische Krystalle bildet und welches nach der Formel $3\dot{Cu}C^4O^3\dot{H} + \dot{N}H^4C^4O^3 + 15\dot{H}$ zusammengesetzt ist. Dasselbe verliert durch Trocknen bei + 120° die in der Formel bezeichneten 15 Atome Wasser. — Die Flüssigkeit aus welcher dieses letzte Salz ausgefällt worden ist, enthält Mellithsäure, und setzt man Ammoniak hinzu, so schlägt sich ein hellgrünes basisches Salz nieder, welches ausser Kupferoxyd und Mellithsäure auch Schwefelsäure und Ammoniak enthält, von dem letzteren jedoch nur $1\frac{1}{8}$ Procent. Die übrigen Elemente zeigten sich bei der Analyse mit der Formel $\dot{Cu}^8(C^4O^3)^3 + 2\dot{Cu}^2\dddot{S} + 18\dot{H}$ übereinzustimmen. Aber wahrscheinlich ist dieser Niederschlag ein Gemenge von zwei Salzen.

Mellithsaure Kalkerde fällt Ammoniak-haltig nieder, wenn man Chlorcalcium mit mellithsaurem Ammoniumoxyd fällt. Der Niederschlag ist nach der Formel $\dot{Ca}C^4O^3 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt, und er verliert 5 Atome Wasser bei + 130°.

Mellithsaure Baryterde schlägt sich als eine dicke geléeförmige Masse nieder, die aber dann bald zu glänzenden Krystallschuppen zusammensinkt. Aus sehr verdünnten Lösungen wird sie in feinen Nadeln erhalten. Beim Erhitzen bis zu + 100° verliert sie

nur hygroscopisches Wasser, worauf sie von $\dot{B}aC^4O^3 + \dot{H}$ ausgemacht wird. Das Wasseratom geht erst bei + 330° daraus weg. Bei der Bereitung dieses Salzes scheint sich zuweilen ein saures Salz demselben einzumischen.

Mellithsaures Aethyloxyd konnte Schwarz nicht darstellen, weder durch Destillation der Mellithsäure mit Schwefelsäure und Alkohol, noch durch Einleiten von Salzsäure- oder schwefligsaurem Gas in ein Gemisch von Mellithsäure und Alkohol, so wie auch nicht durch Destillation von mellithsaurem Ammoniumoxyd mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk. Er glaubt daher, dass eine solche Verbindung nicht existire. Erdmann und Marchand haben sie jedoch dargestellt, wiewohl in saurem Zustande, indem sie eine etwas Schwefelsäure enthaltende Mellithsäure anhaltend mit absolutem Alkohol kochten. Wurde die Flüssigkeit dann mit Baryt gesättigt und die Lösung nach dem Filtriren verdunstet, so hinterblieb ein gummiartiges Barytsalz, welches sich, ähnlich wie buttersaure Baryterde, in Wasser auflöste, während es sich dabei in einer eigenthümlichen Bewegung befand. Dieses Salz fängt schon bei + 100° an sich zu zersetzen; aber beim Glühen lässt es reine kohlensaure Baryterde zurück. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume gab es bei der Analyse solche Resultate, dass diese mit der Formel $\dot{B}aC^4O^3 + C^4H^5OC^4O^3$ übereinstimmten, so dass es also mellithsaure Aethyloxyd-Baryterde war. Die Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff war bei ihrer Analyse jedoch keineswegs scharf. Erdmann und Marchand geben an, dass sie auch das neutrale mellithsaure Aethyloxyd dargestellt hätten, aber es

sey ihnen noch nicht geglückt, dasselbe völlig rein zu erhalten.

Euchronsäure. Bimellithonitrylsäure.

Schwarz hat bei seiner Untersuchung auch die Versuche wiederholt, welche zuerst von Wöhler angestellt worden sind, und wobei dieser ausgezeichnete Chemiker die Körper entdeckte, welche derselbe Paramid und Euchronsäure genannt hat. Schwarz bereitete die Euchronsäure auf die Weise, dass er mellithsaures Ammoniumoxyd über freiem Feuer und unter stetem Umrühren so lange erhitzte, als er daran noch einen Geruch nach Ammoniak bemerkte, und bis sich das Salz in ein blassgelbes Pulver verwandelt hatte. Das dabei zurückbleibende Gemisch von Paramid und euchronsaurem Ammoniumoxyd wurde mehrere Male nach einander mit + 30° bis 40° warmem Wasser behandelt, worin sich das letztere Salz auflöste, und woraus er dann die Euchronsäure mit Salzsäure niederschlug. Er reinigte sie dann dadurch, dass er sie in warmem Wasser und etwas verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure auflöste und dann wieder krystallisiren liess. Die Mutterlaugen, welche noch Euchronsäure enthalten, werden durch Kochen mit kaustischem Ammoniak in mellithsaures Ammoniumoxyd verwandelt und aus der Lösung desselben die Mellithsäure durch ein Baryt- oder Kupfersalz niedergeschlagen. Schwarz hat die Euchronsäure analysirt und dadurch die von Wöhler dafür gefundene Formel $= 2\overline{M} + C^4N + 2\dot{H}$ bestätigt, worin $\overline{M}$ die wasserfreie Mellithsäure $= C^4O^3$ ausdrückt. Er hat ferner das Silbersalz der Euchronsäure dargestellt, worin die 2 Atome Wasser, welche die Formel ausweist, durch 2 Atome Silberoxyd ersetzt worden sind. Da es hiernach, gleichwie

auch nach den Reactions-Verhältnissen dieser Säure scheinen will, dass sie nichts anderes ist als Mellithsäure, welche sich mit der Stickstoffverbindung oder dem Nitryl des Mellithsäure-Radicals (des 4 atomigen Kohlenstoffs) gepaart hat, und da sie in Folge dessen rationell *Bimellithonitrylsäure* genannt werden muss, so werde ich im Folgenden diesen Namen gebrauchen. Schwarz bemerkt, dass es schwierig sey, die Salze der Bimellithonitrylsäure rein darzustellen, weil sie leicht mit mellithsauren Salzen gemengt erhalten werden. Durch Eintropfen von Barytwasser in eine, überschüssige Säure enthaltende, warme Lösung derselben hat er ein saures Barytsalz dargestellt, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{B}a\dot{H}\overline{M} + C^4O^3$, so dass es also eine dem bereits bekannten gelben Bleisalz analoge Zusammensetzung hat.

Paramid, Mellithonitrylsäure.

Die procentische Zusammensetzung des *Paramids* und die von Wöhler bereits für diesen Körper gegebene empirische Formel $= C^8NHO^4$ sind ebenfalls von Schwarz bestätigt worden. Da jedoch aus Wöhlers Versuchen zu folgen schien, dass dieser Körper nicht das sey, was man jetzt eigentlich unter Amid versteht, sondern dass er vielmehr die Rolle einer schwachen Säure spiele, welche 1 Atom Basis sättigt, so will ich sie Mellithonitrylsäure nennen und sie mit der Formel $\overline{M} + C^4N + \dot{H}$ bezeichnen.

Paramidsäure, Mellithomellithonitrylsäure.

Das Verhalten der Mellithonitrylsäure gegen Alkali ist schon aus den älteren Versuchen bekannt, dass sie nämlich dabei in Bimellithonitrylsäure und darauf in Mellithsäure übergeht. Schwarz hat nun gefunden, dass sie beim Behandeln mit Ammoniak sogleich gelb, voluminös und dann theilweise aufgelöst wird, und dass diese Lösung in einigen Tagen ganz und

gar in ein mellithsaures Salz übergeht. Wird dagegen die frisch bereitete Lösung in Ammoniak sogleich mit Salzsäure vermischt, so schlägt sich ein weisser Körper daraus nieder, welcher sich unter einem Mikroscope aus feinen Krystallen bestehend zeigt. Er löst sich in warmem Wasser, aber er scheidet sich beim Erkalten daraus wieder ab, giebt mit Zink dieselbe blaue Reaction, wie die Bimellithonitrylsäure, löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure daraus wieder niedergeschlagen. Schwarz hat diesen Körper *Paramidsäure* genannt, und er repräsentirt ihn mit der Formel $C^{24}H^{5}N^{3}O^{14}$. Die gefundene procentische Zusammensetzung war folgende:

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	47,150	47,346	47,563
Wasserstoff	2,041	2,166	1,647
Stickstoff	13,784	—	13,855
Sauerstoff	—	—	36,935.

Nach dieser Zusammensetzung scheint es, dass dieser Körper dadurch gebildet wird, dass sich die Elemente von 3 Atomen Mellithonitrylsäure mit den Elementen von 3 Atomen Wasser vereinigen, oder dadurch, dass 2 Atome Bimellithonitrylsäure 1 Doppelatom Ammoniak und 2 Atome Wasser aufnehmen. Inzwischen kann immer die Frage aufgeworfen werden, ob nicht diese sogenannte Paramidsäure ein saures Ammoniumoxydsalz sey, zu welcher Vermuthung auch die Bereitungsweise derselben eine Veranlassung geben kann, dass nur ein saures Salz abgeschieden wird, wenn man die in Wasser lösliche Ammoniak-Verbindung mit Salzsäure behandelt, und dass dabei 1 Doppelatom Ammoniumoxyd mit einer solchen Verwandtschaft zurückgehalten wird, dass dieses sich nicht durch verdünnte Säuren daraus abscheidet, ähn-

lich wie dieses bei der Huminsäure und einigen anderen bekannten Verbindungen der Fall ist. Von einer solchen Ansicht ausgehend und zufolge einer Vergleichung mit den von dem mellithsaurem Ammoniumoxyd herstammenden Derivaten, glaube ich die darin vorhandene Säure *Mellithomellithonitrylsäure* nennen und die hier analysirte Verbindung als das saure Ammoniumoxydsalz derselben betrachten zu müssen. Die rationelle Formel des letzteren wird dann $\dot{A}m\overline{M} + (\overline{M} + C^4N) + \dot{H}\overline{M} + (\overline{M} + C^4N)$, worin also der Paarling nicht von Mellithonitryl ausgemacht wird, wie in dem vorhin erwähnten, sondern von einem vorher mit Mellithsäure gepaarten Mellithonitryl. Im Uebrigen gebe ich gerne zu, dass sowohl der Name als auch diese Ansicht über diesen Körper eine Veränderung in Zukunft erfahren können, die von den Versuchen abhängig sind, welche demnächst darüber vorgelegt werden dürften. Was z. B. die Endigung *Nitryl* anbetrifft, so ist es sehr möglich, dass diese richtiger in Cyan verwandelt werden muss, weil hier, wie wir bald nachher sehen werden, die Frage entstehen kann, ob nicht der Körper C^4N als eine gepaarte Verbindung von C^2 mit Cy angesehen und also richtiger mit C^2Cy bezeichnet werden müsse. Wir kennen inzwischen die Mellithsäure jetzt in folgenden gepaarten Verbindungen:

$C^4O^3 + \dot{H} = \overline{M}$ — Mellithsäure

$\overline{M} + C^4N + \dot{H}$ — Paramid=Mellithonitrylsäure

$2\overline{M} + C^4N + 2\dot{H}$ — Euchronsäure=Bimellithonitrylsäure

$\overline{M} + (\overline{M} + C^4N) + \dot{H}$ — Paramidsäure=Mellithomellithonitrylsäure.

Endlich hat Schwarz mehrere Versuche angestellt, um den Körper Euchron in grösserer Menge

und in reinem Zustande darzustellen, die aber sämmtlich negative Resultate lieferten.

Hier glaube ich das Erscheinen eines Aufsatzes von Laurent[1]) anführen zu müssen, worin dieser Chemiker neue Hypothesen über die Zusammensetzungsformeln des Paramids und der Euchronsäure aufgestellt hat, aber ich glaube nicht, darüber hier einen speciellen Bericht erstatten zu müssen.

Aepfelsaure Kalkerde.

Dessaignes und Chautard[2]) haben die Beobachtung gemacht, dass wenn man den nach Liebig's Methode bereiteten äpfelsauren Kalk 2 Tage lang mit Wasser in Berührung stehen lässt, sich die zuerst davon gebildeten Krystalle in andere verwandeln, die sich zu kugelförmigen Büscheln von etwa 1mm Durchmesser ansammeln. Diese Krystalle sind äpfelsaure Kalkerde mit einem anderen Wassergehalt, als bisher darin bekannt war, und welcher der Formel $\dot{C}aC^4H^2O^4 + 3\dot{H}$ entspricht.

Citronen-Schwefelsäure.

V. Post und ich[3]) haben einige Versuche über das Verhalten der Citronensäure gegen wasserhaltige Schwefelsäure angestellt. Wir haben dabei die Angabe von Robiquet bestätigt gefunden, dass sich dabei zuerst Kohlenoxydgas entwickelt. Aber während dieser Chemiker angiebt, dass dabei Kohlensäuregas erst dann mit entwickelt wird, wenn man das Gemisch einer höheren Temperatur aussetzt, haben wir gefunden, dass Kohlensäure auch ohne Erwärmung des Gemisches mit fortgeht, wiewohl sie in diesem Falle erst etwas später auftritt und, wie es scheinen will, davon herrührt, dass die zähflüssige

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 121.
2) Journ. de Pharm. et de Ch. XIII, 243.
3) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. V, 77.

Masse ein weit grösseres Vermögen besitzt, Kohlensäure zu absorbiren, als Kohlenoxyd. Die Gasentwickelung dauerte sehr lange Zeit fort, und sie betrug in 5 Monaten 40 Procent vom Gewicht der ursprünglich angewandten fatiscirten Citronensäure. In der Kälte wird dabei keine schweflige Säure entwickelt, aber beim Erwärmen fängt diese an, sich den übrigen Gasen einzumischen, wenn die Temperatur auf + 90° gestiegen war.

Nach beendigter Einwirkung werden die Säuren mit kohlensaurem Kalk versetzt und der dadurch gebildete citronensaure und schwefelsaure Kalk abfiltrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird mit ein wenig Kalkhydrat im Ueberschuss versetzt, von Neuem filtrirt und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, indem der gebildete citronenschwefelsaure Kalk in der Wärme zersetzt wird. Der Gyps, welcher sich dabei absetzt, wird von Zeit zu Zeit abfiltrirt, und die Flüssigkeit durch Thierkohle entfärbt, wodurch sie jedoch nicht völlig farblos erhalten werden kann. Das Verfahren, welches uns glückte, das Kalksalz farblos zu erhalten, bestand darin, dass wir es aus einer concentrirten Lösung mit Alkohol ausfällten und dass wir diese Behandlung mehrere Male wiederholten.

Die Lösung des Kalksalzes in Wasser giebt keinen Niederschlag mit Chlorbarium, setzt man aber dann noch Alkohol hinzu, so erhält man ein voluminöses Barytsalz, welches mit schwächerem Spiritus ausgewaschen werden kann. In einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bildet das Kalksalz einen schweren Niederschlag. Die wenigen quantitativen Versuche, welche wir ausführten, geschahen mit dem Barytsalz,

dessen procentische Zusammensetzung sich folgender maassen herausstellte:

	Gefunden	Berechnet
C^5	15,634	15,702
H^3	1,330	1,565
O^3	11,718	12,542
$2\dot{H}$	9,185	9,405
$\dot{B}a$	39,428	39,936
$\dddot{S}$	22,705	20,934.

Das Salz ist also nach der Formel $\dot{B}aC^5H^3O^3\dddot{S} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt. Von dem in der Formel bezeichneten Wasser geht 1 Atom bei + 100° fort und das zweite Atom erst bei + 150°. Mangel an Material verhinderte uns, diese Bestimmungen mit dem Barytsalz noch einmal zu wiederholen und die darin vorhandene Säure ausführlicher zu untersuchen.

Weinsaure Kalkerde.

Mohr [1]) hat gefunden, dass sich weinsaure Kalkerde in 6266 Theilen kaltem und 352 Theilen siedendem Wasser auflöst.

Eisenweinstein.

Marsson [2]) hat einige Beiträge zur genaueren Kenntniss des Eisenweinsteins oder der Doppelverbindungen von weinsaurem Kali und weinsaurem Eisenoxydul geliefert.

Weinsaurer Antimonoxyd-Strontian.

Kessler [3]) hat gefunden, dass wenn man gleiche Atomgewichte von weinsaurem Antimonoxyd-Kali und salpetersaurem Strontian vermischt, sich ein krystallinischer Niederschlag daraus absetzt. Dieser Niederschlag ist in warmem Wasser fast unauflöslich; wird er aber mit einer kalten Lösung von salpetersaurem

1) Archiv der Pharmacie, LIII, 161.
2) Das. S. 169.
3) Poggend. Ann. LXXV, 410.

Strontian behandelt, so löst er sich auf, und erhitzt man dann diese Lösung bis zu + 100°, so scheidet sich ein Salz in kleinen Prismen an den Wänden des Gefässes ab, welche weinsaurer Antimonoxyd-Strontian sind, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{S}rC^4H^2O^5 + \dddot{S}bC^4H^2O^5$. Dieses Salz verträgt eine Temperatur von + 210°, ohne an Gewicht zu verlieren.

Die Ursache, weshalb sich dieses Salz leichter in einer Lösung von salpetersaurem Strontian als in reinem Wasser auflöst, rührt von der Bildung eines anderen Doppelsalzes her, welches in grossen Krystallen erhalten werden kann, wenn man 1 Theil salpetersauren Strontian und 2 Theile Wasser bei + 30 — 35° mit einem Ueberschuss von dem vorhin angeführten weinsaurem Antimonoxyd-Strontian behandelt und die Lösung nach dem Filtriren der freiwilligen Verdunstung überlässt. Dabei schiesst ein Salz an, dessen Zusammensetzung = $\dot{S}r\dddot{S}b\bar{T}^2 + \dot{S}r\ddot{\ddot{N}} + 12\dot{H}$ ist, und welches bei + 200° die angegebenen 12 Atome Krystallwasser verliert. Diese Krystalle lösen sich leicht in kaltem Wasser, aber beim Erhitzen der Lösung werden sie zersetzt, indem sich weinsaurer Antimonoxyd-Strontian absetzt, ohne Einmengung von salpetersaurem Strontian.

Weinsäure in höherer Temperatur.

Laurent und Gerhard[1]) haben einige Versuche angestellt, um die Veränderungen zu erforschen, welche die Weinsäure in höherer Temperatur erleidet. Sie sind dabei zu ganz anderen Resultaten gekommen, wie Fremy früher angegeben hat. Nach Fremy's Untersuchungen glaubten wir den Schluss

1) Compt. rend. XXVII, 318. — Ausführlicher im Revue scientif. III, 1 p. 97.

ziehen zu müssen, dass die Weinsäure beim Erhitzen zuerst in eine Säure übergehe, welche Tartralsäure genannt worden ist, und welche als eine Verbindung von 3 Atomen wasserhaltiger Weinsäure und 1 Atom wasserfreier Weinsäure angesehen werden konnte, und dass, wenn man die Erhitzung noch länger fortsetzt, sich eine zweite Säure bilde, welche Tartrelsäure genannt worden ist, und welche als eine Verbindung von gleichen Atomen wasserhaltiger und wasserfreier Weinsäure betrachtet wurde. Durch noch länger fortgesetztes Erhitzen sollte nur wasserfreie Weinsäure gebildet werden.

Laurent und Gerhardt geben nun an, dass die Weinsäure, wenn man sie vorher sehr wohl bei + 100° trocknet und darauf bis zum Schmelzen bei + 170° — 180° erhitzt, so wenig an Gewicht verliert, dass dieser Verlust nicht als wesentlich angesehen werden kann. Sie fanden diesen Verlust nicht grösser als 0,2 Procent, während er nach Fremy 3 Procent hätte betragen müssen. Die so geschmolzene Säure besitzt nun aber nicht mehr die Eigenschaften der ursprünglichen Säure, und sie nennen sie daher *Metaweinsäure*. Sie ist gummiähnlich, durchsichtig und sehr zerfliesslich. Mit Kali und mit Ammoniumoxyd bildet sie saure Salze, welche eine andere Krystallform haben, und weit leichter löslich sind, als die entsprechenden zweifach-weinsauren Salze. Sie fällt nicht Kalksalze, und sättigt man sie mit Ammoniak, so fällt sie dieselben erst nach einiger Zeit aus einer concentrirten Lösung, aber der Niederschlag löst sich in vielem Wasser wieder auf, und das Salz selbst hat eine andere Krystallform wie der weinsaure Kalk. War die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt worden, als nur zum Schmelzen der Wein-

Metaweinsäure.

säure erforderlich ist, so findet sich in dem Rückstande eine andere Säure, die ehemalige Metaweinsäure, welche Laurent und Gerhardt *Isoweinsäure* nennen.

Isoweinsäure.

Zweifach-metaweinsaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Metaweinsäure mit einer unzureichenden Quantität Ammoniak versetzt, wobei sich das saure Salz in Gestalt von spindelförmig vereinigten Nadeln niederschlägt, die sich unter einem Mikroscope sehr deutlich von denen des entsprechenden sauren weinsauren Salzes unterscheiden, ungeachtet sie dieselbe Zusammensetzung haben, nämlich der Formel $\dot{A}mC^4H^2O^5 + \dot{H}C^4H^2O^5$ entsprechend. Es muss zuerst mit Spiritushaltigem Wasser und darauf mit Alkohol gewaschen werden. In Wasser ist es weit leichter löslich als das weinsaure Salz. Durch Auflösen in warmem Wasser kann dieses Salz umkrystallisirt werden, aber durch siedendes Wasser wird es in weinsaures Salz verwandelt. Es ist vollständig analysirt worden. Wird die Metaweinsäure vollständig mit Ammoniak neutralisirt, so erhält man nach dem Verdunsten leicht ein weinsaures Salz.

Zweifach-metaweinsaures Kali ist dem sauren weinsauren Kali sowohl in Betreff der Reactionen als auch der Zusammensetzung vollkommen ähnlich. Es wurde auf den Gehalt an Kali analysirt.

Neutrale metaweinsaure Kalkerde bildet zuweilen unregelmässige linsenförmige Körner und zuweilen kleine Prismen, während das weinsaure Salz in Octaedern anschiesst. In ihrer Lösung geht sie, besonders in der Wärme, leicht in weinsaures Salz über. Dieses Salz wurde auf den Gehalt an Kalk

und an Wasser analysirt und nach der Formel $\dot{C}aC^4\overset{\cdot\cdot}{H}^2O^5 + 4\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Bei + 160° verliert es 3 Atome Wasser und bei + 160° wird es wasserfrei. Zweifach-metaweinsaures Ammoniumoxyd fällt nicht Kalksalze, wenn sie nicht sehr concentrirt sind, was dagegen durch das zweifach-weinsaure Ammoniumoxyd stattfindet.

Metaweinsaure Baryterde, nach dem Trocknen bei + 160° = $\dot{B}aC^4H^2O^5 + \dot{H}$, schlägt sich in Gestalt von zusammenhängenden Kugeln nieder, wenn man ein Barytsalz durch metaweinsaures Ammoniumoxyd zersetzt. Es wurde auf den Gehalt an Baryt analysirt.

Wird Weinsäure bis zum Schmelzen erhitzt und dann längere Zeit in dieser Temperatur unterhalten, so bleibt ein Gemenge von Metaweinsäure und *Isoweinsäure* zurück. Fremy's tartralsaure Kalkerde soll nichts anderes seyn, als ein unreines Salz von der letzteren Säure. Am reinsten wird jedoch die *isoweinsaure Kalkerde* erhalten, wenn man Isotartridsäure (welche gleich nachher angeführt werden wird) in Wasser auflöst, in der Kälte mit Ammoniak sättigt, und dann eine concentrirte Lösung von essigsaurem Kalk hinzufügt. Dadurch entsteht kein Niederschlag, aber wenn man dann Alkohol tropfenweise und unter Umrühren zusetzt, so schlägt sich ein dickes farbloses Oel nieder, welches, wenn man es nach dem Auswaschen mit Alkohol unter diesem umrührt, bald eine krystallinisch aussehende Textur annimmt, und welches ein Kalksalz ist, welches nach dem Trocknen bei + 160° analysirt und dabei nach der Formel $\dot{C}a\dot{H}C^8H^4O^{10}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Dieses Salz erleidet in seiner Lösung in Wasser sehr

bald, besonders in der Wärme, eine solche Umsetzung, dass es sich in metaweinsaure Kalkerde und in freie Metaweinsäure theilt. Die Lösung des Salzes reagirt in der Kälte ganz neutral aber beim Erwärmen bekommt sie eine saure Reaction. Nach der Formel für das Kalksalz so wie denen für die anderen Salze scheint es, dass diese eben so, wie die entsprechenden sauren weinsauren Salze, zusammengesetzt sind, weshalb Laurent und Gerhardt der Ansicht sind, dass darin eine mit der Weinsäure isomerische Säure vorhanden sey. Ich für mein Theil möchte glauben, dass die in den Salzen vorhandene Säure eine Weinsäure ist, die sich mit 1 Atom wasserfreier Weinsäure gepaart hat, und dass weder das Kalksalz noch die anderen Salze bei einer hinreichend hohen Temperatur getrocknet worden sind, um das darin enthaltene Atom Krystallwasser auszutreiben. Aber es war ihrer Theorie entgegen, dieses Wasseratom wegtrocknen zu können. Dass die Lösung des Kalksalzes beim Erwärmen sauer wird, rührt meiner Ansicht nach davon her, dass sich die als Paarling fungirende wasserfreie Weinsäure von der wasserhaltigen trennt und ebenfalls wasserhaltig wird.

Isoweinsaures Kali schlägt sich in Gestalt eines Oels nieder, wenn man Isotartridsäure kalt in Kali tropft, welches in Alkohol aufgelöst worden ist, wobei selbst ein Ueberschuss von Kali vorhanden seyn kann. Es ist zerfliesslich und dem Ammoniumoxydsalz analog zusammengesetzt. Setzt man eine Lösung von dem letzteren zu einem aufgelösten Kupfersalze, so entsteht erst dann ein Niederschlag, wenn man nachher Alkohol hinzufügt. Der Niederschlag ist ein klebriges grünes Salz und dieses dem angeführten Kalksalze analog zusammengesetzt. In den

Salzen von Kali und von Kupferoxyd ist der Gehalt an Base bestimmt worden.

Isotartridsäure.

Die Weinsäure verliert, wenn man sie so lange erhitzt, als sie noch Wasser abgiebt, 12 Procent an Gewicht, also doppelt so viel, wie Fremy angegeben hat. Der dadurch gebildete Körper hat dieselbe Zusammensetzung, wie wasserfreie Weinsäure, und Laurent und Gerhard nennen sie *Isotartridsäure*. Diese Säure bildet leicht Salze, wenn man ihre Lösung zu einer concentrirten Lösung von einem essigsauren Salz setzt. Die dann sich niederschlagenden Salze sind nach der allgemeinen Formel $\dot{r}C^8H^3O^6$ zusammengesetzt.

Unläugbar würde es von Interesse gewesen seyn, wenn die Salze der Isoweinsäure und besonders die der Isotartridsäure genauer untersucht worden wären. Bestätigen sich die oben angeführten Formeln für die isotartridsauren Salze, so weisen sie deutlich aus, dass die beim Erhitzen erhaltene sogenannte wasserfreie Weinsäure, ungeachtet sie eine damit analoge Zusammensetzung hat, doch nicht eine solche ist, sondern dass sie in der That eine Weinsäure seyn muss, die sich mit einem Körper $= C^4HO^4$ gepaart hat, für welchen letzteren man wohl eine Menge von Fragen aufwerfen könnte, die aber sämmtlich doch noch nicht von einer solchen Art sind, dass man sagen könnte, die eine sey entscheidender zu beantworten, wie die andere.

Tartraminsäure.

In Betreff der Tartraminsäure hat Laurent [1]) einige unbedeutende Umstände mitgetheilt, die ich hier nicht anführen zu müssen betrachte.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 116.

Essigsaures Eisenoxyd.

Wittstein[1]) hat einige Versuche über die Ursache angestellt, weshalb *essigsaures Eisenoxyd*, wenn man die Lösung desselben längere Zeit aufbewahrt, einen gallertartigen Niederschlag absetzt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dieser Niederschlag von einem sehr basischen Salze ausgemacht wird, dass aber die Zusammensetzung dieses basischen Eisensalzes keine constante ist, und dass der Gehalt an Säure um so grösser ist, je grösser der Gehalt an Säure in der Flüssigkeit von Anfang an war. Die Ursache dieser Ausfällung konnte nicht erforscht werden, sondern er bemerkt nur, dass die Bildung derselben durch eine Oxydulbildung begünstigt wird, z. B. wenn das essigsaure Eisenoxyd der Einwirkung des Lichts ausgesetzt wird. Inzwischen fügt er die Beobachtung hinzu, dass sich der gallertartige Niederschlag auch gebildet habe, selbst wenn weder in dem Niederschlage noch in der Lösung Eisenoxydul hätte entdeckt werden können.

Milchsaures Wismuthoxyd.

Engelhardt[2]) hat *milchsaures Wismuthoxyd* dargestellt und analysirt. Behandelt man kohlensaures Wismuthoxyd oder Wismuthoxydhydrat mit einer Lösung von Milchsäure, so löst sich wenig von dem Oxyd darin auf; inzwischen werden doch kleine prismatische Krystalle erhalten, wenn man die sehr saure Lösung verdunstet und aus dem Rückstande die überschüssige Säure zuerst mit Alkohol und darauf mit Aether auszieht. Am besten bekommt man dieses Salz, wenn man eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine concentrirte Lösung von milchsaurem Natron tropft, mit der Vorsicht, dass

1) Buchn. Repert. I, 289.
2) Ann. der Ch. und Pharm. LXV, 367.

das letztere Salz im geringen Ueberschuss bleibt. Der dadurch dann sich abscheidende krystallinische Teig wird in wenig Wasser aufgelöst (womit er eine klare Flüssigkeit bildet) und die Lösung ruhig stehen gelassen, wobei sie das milchsaure Wismuthoxyd in krystallinischen Krusten absetzt. Aus der Mutterlauge wird noch mehr von demselben Salz erhalten, wenn man sie mit ein wenig Spiritus vermischt. Das erhaltene Salz ist nach der Formel $2(\ddot{Bi} + 3C^6H^5O^5) + \ddot{Bi}$ zusammengesetzt. Fällt man milchsaures Natron mit salpetersaurem Wismuthoxyd in der Wärme anstatt im Sieden, so bildet sich ein noch basischeres Salz $= 3(\ddot{Bi} + C^6H^5O^5) + 2\ddot{Bi}$.

Das milchsaure Wismuthoxyd löst sich nur höchst unbedeutend in kaltem Wasser auf. Von siedendem Wasser wird dagegen dieses Salz bedeutend aufgelöst und die erhaltene Lösung setzt beim Erkalten keine Krystalle ab. Inzwischen wird die so in der Wärme gebildete Lösung gefällt, wenn man sie mit vielem Wasser verdünnt. Ein basischeres Salz scheint dabei nicht gebildet zu werden.

Lactaminsäure. Laurent[1]) hat angegeben, dass lactaminsaures Ammoniumoxyd gebildet zu werden scheine, wenn man gasförmiges Ammoniak in ein Gemisch von Lactid und Alkohol einleitet.

Igasursäure. Marsson[2]) hat einige Versuche mit der Säure in den Brechnüssen angestellt, welche Pelletier und Caventou für eine eigenthümliche Säure hielten und welche sie *Igasursäure* nannten, die wir aber nach späteren Versuchen von Corriol als identisch mit Milchsäure betrachteten. Da jedoch Pelletier

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 117.
2) Annal. der Pharm. LV, 295.

und Caventou diese Säure sowohl dadurch erhielten, dass sie die nach der Ausfällung von Strychnin und Brucin mit Talkerde übrig bleibende Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd ausfällten, als auch dadurch, dass sie den Talkerde-Niederschlag mit Alkohol auszogen, um in diesem die angeführten Basen aufzulösen, den Rückstand in Wasser lösten und diese Lösung mit essigsaurem Bleioxyd fällten, so konnte man daraus den Schluss ziehen, dass ihre Igasursäure keineswegs identisch mit Milchsäure seyn könne, weil diese Säure mit Bleioxyd ein lösliches Salz bildet. Marsson zersetzte den Blei-Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und stellte mit der dadurch freigemachten Säure mehrere Reactions-Prüfungen an, und er fand dabei, dass diese Säure zwar nicht für sich krystallisirt erhalten werden konnte, dass aber auch nicht die Salze derselben von Kalkerde, Barylerde und Ammoniumoxyd krystallisiren. Das Barytsalz enthielt jedoch nach dem Trocknen bei + 100° nahe zu dieselbe Quantität Baryt, wie der wasserfreie milchsaure Baryt. Er konnte damit ferner auch mit Zinkoxyd nicht die krystallisirende Verbindung hervorbringen, welche das milchsaure Zinkoxyd so deutlich characterisirt. Aus diesen Versuchen scheint nun zu folgen, dass die Igasursäure bis auf Weiteres in der Wissenschaft wieder aufgenommen werden mag, aber als eine Säure, die noch einer genaueren Prüfung bedarf.

Buttersaures Kupferoxyd.

Lies[1]) hat das buttersaure Kupferoxyd analysirt, hauptsächlich in der Absicht, um den Wassergehalt darin zu erforschen, und er hat es nach der Formel $\dot{C}uC^8H^7O^5 + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Lies

1) Compt. rend. XXVII, 321.

rechnet nach anderen Atomgewichten für die Elemente, und er repräsentirt das Salz mit der Formel $C^4H^7CuO^2 + \frac{1}{2}\dot{H}$, und er findet in der Verwandtschaft dieses Salzes mit dem essigsauren Kupferoxyd, für welches er nach seinen Ansichten die Formel $C^2H^3CuO^2 + \frac{1}{2}\dot{H}$ aufstellt, eine besondere Aufklärung, weil dieses das erste constatirte Beispiel von Isomorphismus von zwei, nach den Gerhardt'schen Ansichten homologen Salzen wäre, welche einerlei Quantität Krystallisationswasser enthalten. Mögen sich nun Andere eben so damit zufrieden gestellt finden!

Kakodyl der Buttersäure.

Durch Destillation von gleichen Theilen buttersaurem Kali und arseniger Säure hat Wöhler[1]) ein Destillat bekommen, welches sich in 2 Theile trennte: in einen farblosen und schweren und in einen anderen oben darauf schwimmenden, welcher von metallischem Arsenik schwarz war. Beide wurden zusammen mit Wasser und Talkerde geschüttelt und dann aufs Neue destillirt, wobei mit dem Wasser ein farbloser, schwerer Körper überging, der in der Luft eine dunklere Farbe annahm, einen dem Kakodyl ähnlichen Geruch besass, und mit weisser Flamme und dem Geruch nach Arsenik verbrannte, sich aber nicht von selbst in der Luft entzündete. Beim Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure nahm er einen eigenthümlichen Geruch an, welcher Nase und Augen reizte.

Die wasserhaltige Flüssigkeit, welche mit dem eben angeführten Körper überdestillirt war, und welche davon viel aufgelöst enthielt, gab mit Quecksilberchlorid einen dicken weissen Niederschlag, während der dem Kakodyl ähnliche Geruch verschwand und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 127.

die Flüssigkeit einen mehr aromatischen Geruch bekam. Wöhler lässt es unentschieden, ob der auf diese Weise dargestellte Körper mit dem bereits bekannten Kakodyl identisch ist, oder ob sich hier eine denselben analoge neue arsenikhaltige Verbindung auf Kosten der Elemente von Buttersäure gebildet habe.

Phtalaminsäure.

Laurent[2]) hat die Phtalinsäure (Berzelius' Naphtalinsäure) in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt. Beim Erkalten schied sich dann ein krystallisirendes Salz daraus ab, welches sehr leicht löslich in Wasser war und sich als phtalaminsaures Ammoniumoxyd $= AdC^8H^4O^2 + \dot{A}mC^8H^4O^3$ herausstellte.

Wird eine siedende Lösung dieses Ammoniumoxydsalzes in Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, aber nach einigen Stunden bilden sich kleine nadelförmige Krystalle in der Flüssigkeit, welche durch Wiederauflösen in siedendem Wasser zersetzt werden, so dass sich darauf glänzende Blätter von einem anderen Salze abscheiden, welche 40,2 Procent Silber enthalten. Setzt man dagegen salpetersaures Silberoxyd zu einer siedenden Lösung von Phtalamid in Alkohol, so entsteht nicht eher ein Niederschlag, als bis man noch Ammoniak hinzufügt, wodurch dann zuweilen eine pulverige und zuweilen eine blattartige Krystallisation erhalten wird. Nach blossen Bestimmungen des Silbergehalts in allen diesen Abscheidungen hat Laurent geglaubt, ganz neue Zusammensetzungsformeln für sie aufstellen zu können, die ich jedoch nicht anführen will, da sie wenigstens gegenwärtig auf wenig sicheren Principien ruhen.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 117.

Angelicasäure. Sumbulolsäure.

Ricker und Reinsch[1]) haben eine in der Moschuswurzel vorkommende Säure untersucht, welcher Reinsch vor einigen Jahren den Namen *Sumbulolsäure* gegeben hatte. Durch Prüfung des Schmelzpunkts, der Siedetemperatur und der procentischen Zusammensetzung haben sie nun gefunden, dass sie mit der Angelicasäure = $\dot{H} + C^{10}H^{7}O^{3}$ identisch ist.

Sumbulamsäure, Cholsäure.

Ueber eine andere, ebenfalls in der Moschuswurzel vorkommende Säure, welche sie *Sumbulamsäure* nennen, bemerken sie nur, dass sie sich bei zwei damit ausgeführten und unter sich übereinstimmenden Analysen mit der Cholsäure gleich zusammengesetzt herausgestellt habe. Hier hätte es jedoch von Interesse seyn können, wenn sie die erhaltenen procentischen Zahlen mitgetheilt hätten, was aber nicht geschehen ist.

Geschmolzene Camphersäure.

Blumenau[2]) hat einige Versuche mit einer Säure angestellt, welche er durch Behandlung des Camphers mit überschüssiger Salpetersäure, Verdunsten der Lösung bis zur Trockne und Erhitzen der trocknen Masse bis zum Schmelzen dargestellt hatte. Durch weiteres Behandeln der Masse mit siedendem Wasser, womit im Anfange eine trübe und nachher klare Lösung erhalten wurde, bekam er eine krystallisirende Säure und eine nicht krystallisirende Mutterlauge. Mit der krystallisirenden Säure hat er nun seine Reactions-Prüfungen angestellt, und er zieht daraus den Schluss, dass er mit einer neuen, noch nicht studirten Säure operirt habe. Diese Ansicht kann wohl möglich seyn; aber wenn wir die Angaben nach älteren Untersuchungen über diese Camphersäure prü-

1) Jahrb. für prakt. Pharm. XVI, 12.
2) Ann. der Chemie und Pharm. LXVII, 119.

fen, so finden wir, dass auch sie unter sich sehr abweichend sind. Man hat in Folge dessen sich schon einmal berechtigt geglaubt, daraus den Schluss ziehen zu können, dass sich die Camphorsäure in verschiedenen Verhältnissen mit Campher vereinigen könne. Mit diesem Schluss mag es sich nun verhalten, wie es will, so möchte es sich doch wohl der Mühe lohnen, wenn Jemand gründlich das Sach-Verhältniss untersuchen wollte, und ob nicht durch Einwirkung der Salpetersäure auf Campher unter ungleichen Umständen verschiedene und in ihren characteristischen Verhältnissen ungleiche Säuren gebildet werden können.

Valeriansäures Zinkoxyd.

Das *valeriansaure Zinkoxyd*, welches wasserfrei erhalten wird, sowohl wenn man die Lösung desselben verdunstet, als auch wenn man schwefelsaures Zinkoxyd mit valeriansaurem Natron ausfällt, kann nach Wittstein[1]) mit Wasser verbunden und nach der Formel $\dot{Z}nC^{10}H^{9}O^{3} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt erhalten werden, wenn man kohlensaures Zinkoxyd mit Wasser zu einem Brei anrührt und die erforderliche Quantität Valeriansäure hinzusetzt, worauf sich dann das wasserhaltige Salz so beschaffen bildet, dass es im Ansehen nicht von dem wasserfreien unterschieden werden kann. Das gebildete wasserhaltige Salz kann dann bis zu $+ 50^{0}$ erhitzt werden, ohne dass es das Wasser abgiebt, aber bei $+ 100^{0}$ geht es daraus fort. Dieses Salz löst sich in 44 Theilen kaltem Wasser, und diese Lösung trübt sich beim Erhitzen, worauf sie sich beim Erkalten wieder klärt.

Wittstein giebt ferner an, dass sich das wasserfreie Zinksalz in 90 Theilen Wasser auflöse, und

1) Buchn. Repert. I, 189.

dass diese Lösung ein basisches Salz absetzt, wenn man sie lange Zeit kocht.

Benzoenitryl, Einwirkung von Schwefelwasserstoff darauf.

Cahours[1]) hat Benzoenitryl in Alkohol, der mit ein wenig Ammoniak versetzt worden war, aufgelöst und in diese Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit bekam dabei eine gelbbraune Farbe. Wurde sie dann eingekocht und darauf mit $\frac{1}{4}$ ihres Volums Wasser vermischt, so schied sich ein gelbes flockiges Pulver in Menge daraus ab, welches in siedendem Wasser löslich war und beim Erkalten daraus wieder in schwefelgelben, langen, glänzenden Nadeln anschoss. Wurde es mit Quecksilberoxyd behandelt, so schied sich Schwefelquecksilber ab, während Wasser und Benzoenitryl regenerirt wurden. Beim Behandeln mit Schwefelkalium wurde es zersetzt und dabei wurden Schwefelkalium und Cyankalium (und was sonst noch?) gebildet. Die gefundene Zusammensetzung stimmte mit der Formel $C^{14}H^7NS^2$ überein, wie die folgende Uebersicht ausweist:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	61,22	61,30
H^7	5,13	5,11
N	10,34	10,22
S^2	23,51	23,37

Ist diese Verbindung nun als ein Sulfobenzamid $= C^{14}H^5S^2 + NH^2$ zu betrachten, d. h. als ein Benzamid, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt worden ist, welcher Ansicht Cahours den Vorzug zu geben scheint, oder als das Cyanür von einem Sulfuret von $C^{12}H^7$, d. h. als $C^{12}H^7S^2Cy$, oder endlich als ein mit Schwefelwasserstoff gepaartes Cyanphenyl $= C^{12}H^5Cy + 2HS$? Das Verhalten

1) Compt. rend. XXVII, 239.

gegen Quecksilberoxyd scheint mir für die letztere Ansicht zu sprechen.

Bei dieser Gelegenheit weist Cahours auf gewisse verschiedene Verhältnisse hin, welche Schwefelwasserstoff hervorbringt, wenn man ihn auf Stickstoff-haltige Körper einwirken lässt, z. B. 1. auf Indigblau und Alloxan, wobei der Schwefel ausgefällt und der Wasserstoff gebunden wird. 2. Wo der Schwefel ausgeschieden, der Wasserstoff aber gebunden wird und als Wasser austritt. 3. Wo Wasser gebildet wird, ein Theil des Stickstoffs Ammoniumsulfhydrat bildet und Schwefel-haltige Alkalien wieder gebildet werden, wie beim Thialdin. 4. Wo aller Stickstoff Ammonium bildet, während neutrale Schwefel-haltige Körper entstehen, wie dieses bei den sogenannten Hydramiden der Fall ist. 5. Wo der Schwefelwasserstoff gänzlich gebunden wird und amidartige Verbindungen gebildet werden, wie dieses bei den Nitrylen geschieht. — Natürlicherweise bekommen diese Phänomene ganz andere Bedeutungen, wenn man sie von ganz anderen theoretischen Ausgangspunkten ansieht.

Valeriansaures Wismuthoxyd.

Wittstein[1]) bereitet valeriansaures Wismuthoxyd dadurch, dass er 4 Theile basisches salpetersaures Wismuthoxyd in Salpetersäure auflöst, dann 1 Theil Valeriansäure hinzusetzt und nun so lange kohlensaures Natron zufügt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Dabei schlägt sich das valeriansaure Wismuthoxyd als ein weisses leichtes Pulver nieder, welches sich nach dem Trocknen bei + 50° nach der Formel $3\dddot{B}i + 2C^{10}H^{9}O^{3} + 4\dot{H}$ zu-

---

1) Buchn. Repert. I, 37.

sammengesetzt herausstellte, und daher also ein basisches Salz ist.

Valeramid.

Dessaignes und Chautard[1]) haben das *Valeramid* dargestellt, indem sie valeriansaures Aethyloxyd mit der 7 bis 8fachen Volummenge concentrirten Ammoniaks 4 Monate lang in der Sommer-Temperatur behandelten und das Gemisch öfter umschüttelten. Dabei verschwindet der Aether allmälig und man erhält dann nach dem Verdunsten der Flüssigkeit in höchst gelinder Temperatur grosse glänzende Krystalle von Valeramid. Das Valeramid löst sich leicht in Wasser, schmilzt bei + 100° und fängt bei dieser Temperatur an sich zu leichten Schuppen zu sublimiren. Mit Kali entwickelt es erst im Sieden Ammoniak. Nach einer Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff hat es sich als eine Verbindung von $C^{10}H^{9}O^{2} + NH^{2}$ herausgestellt.

Gallussaures Eisen.

Wittstein[2]) hat einige Untersuchungen über das Verhalten der Gallussäure zu den Oxyden des Eisens angestellt. Er konnte dabei keine constante Verbindungen zwischen Säure und Base darstellen, sondern ihre Zusammensetzung variirte sehr bedeutend je nach ihrer verschiedenen Bereitungsweise. Abweichend von der Gerbsäure giebt die Gallussäure keine Verbindungen mit nur Eisenoxyd, aber wohl mit Eisenoxydul. Auch wenn man ein Eisenoxydsalz zur Bereitung anwendet, so wird doch wenigstens ein grosser Theil von dem Oxyd zu Oxydul reducirt und ein gallussaures Eisenoxydoxydul-Salz gebildet. Das gallussaure Eisen löst sich leicht in Essigsäure, in kohlensaurem und kaustischem Kali, so wie auch in Am-

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XIII, 244.
2) Buchn. Repert. II, 200.

moniak, wodurch es sich von den Verbindungen der Gerbsäure unterscheidet, denen es sonst im Ansehen ähnlich ist.

Galläpfelgerbsäure.

Mulder[1]) hat weitere Beiträge für die genauere Kenntniss der Gerbsäure aus Galläpfeln geliefert und er hat dabei zugleich mehrere von den Metamorphosen-Producten derselben berührt.

Aus Liebig's Untersuchungen wissen wir, dass die Galläpfelgerbsäure, wenn man sie mit Schwefelsäure behandelt, sich in Gallussäure umsetzt, dass aber dabei im Sieden zugleich ein dunkelgefärbter Körper gebildet wird, und zwar in um so grösserer Quantität, je nach dem die Temperatur bei der Einwirkung der Schwefelsäure höher gewesen war, während dagegen mehr Gallussäure gebildet wird, wenn die Einwirkung in niedrigerer Temperatur stattfand. Mulder hat gefunden, dass diese Umsetzung am besten stattfindet, wenn man Salzsäure beim Abschluss der Luft darauf bei + 100° einwirken lässt. Hat man dazu reine Gerbsäure angewandt, so bildet sich dabei nur wenig von dem braungefärbten Körper, so dass nach beendigter Einwirkung die Salzsäure abgedunstet und als Rückstand fast reine Gallussäure erhalten werden kann.

Die Galläpfelgerbsäure verliert nur schwierig ihr hygroscopisches Wasser und sie muss bis zu + 120° erhitzt werden, ehe sie ein constantes Gewicht bekommt. Wurde die so getrocknete Säure mit Wasser und Bleioxyd vermischt und das Gemenge bei derselben Temperatur wieder eingetrocknet, so zeigte sich bei 3 Versuchen ein Verlust von 2,98, 3,04 und 2,93 Procent Wasser, entsprechend einem Wasserge-

---

1) Buchn. Repert. I, 311, II, 38.

halt, wie ihn die Formel $C^{28}H^{9}O^{17} + \dot{H}$ ausdrückt, welche er demnach als den Ausdruck der Zusammensetzung dieser Säure betrachtet.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über trockne Galläpfelgerbsäure so erhält man eine farblose Verbindung, und die Vermehrung des Gewichts dabei ist so gross, dass 1 Atom $C^{28}H^{9}O^{17} + \dot{H}$ dabei 4 Atome NH^{3} aufnimmt. Bei + 100° gehen jedoch aus der Verbindung 3 Atome NH^{3} und 1 Atom $\dot{H}$ weg, so dass der Rückstand von einem Körper ausgemacht wird, welchen Mulder als das Ammoniumoxydsalz von einer neuen Säure betrachtet, zusammengesetzt nach der Formel $C^{28}H^{8}O^{15} + 2NH^{4}$. Wird jener Körper bis zu + 120° erhitzt, so vermindert sich das Gewicht noch weiter, aber er bekommt dabei eine braune Farbe, und Mulder repräsentirt das dann gebildete Product mit der Formel $C^{28}H^{9}O^{16} + NH^{4}$.

Von der freien Galläpfelgerbsäure hat Mulder 5 Analysen ausgeführt und er hat dabei erhalten:

	Gefunden					Berechnet
C^{28}	52,0	52,2	51,6	51,9	51,8	52,2
H^{10}	3,9	3,9	3,6	3,7	3,6	3,1
O^{18}	44,1	43,9	44,8	44,4	44,6	44,7

Er erinnert jedoch daran, dass die Analysen der freien Säure niemals ein zuverlässiges Resultat liefern könnten, wegen der Schwierigkeit, eine völlig Gallussäure-freie Galläpfelgerbsäure darzustellen, weshalb die dadurch verunreinigte Säure stets einen zu niedrigen Gehalt an Kohlenstoff und einen zu grossen Gehalt an Wasserstoff geben müsse, während dagegen die Verbindung der Gallussäure-haltigen Galläpfelgerbsäure mit Bleioxyd einen zu grossen Gehalt

an Kohlenstoff und einen zu niedrigen Gehalt an Wasserstoff geben muss.

Nachdem Mulder auf verschiedene Weise eine Reihe von Verbindungen der Galläpfelgerbsäure mit Bleioxyd dargestellt und analysirt hatte mit Resultaten, welche er durch die Formeln $2Gt + 3\dot{P}b$, $Gt + 2\dot{P}b$, $Gt + 3\dot{P}b$, $Gt + 4\dot{P}b$ und $Gt + 5\dot{P}b$ repräsentirt, worin Gt die Gerbsäure $= C^{28}H^{9}O^{17}$ bedeutet, nimmt er von 13 Analysen der verschiedenen dieser Verbindungen von Bleioxyd mit Galläpfelgerbsäure das Mittel, welches gefunden und berechnet aus der folgenden Uebersicht zu ersehen ist:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	53,3	53,7
H^{9}	2,9	2,9
O^{17}	43,8	43,4,

und er betrachtet dieses Mittel als den wahrscheinlichsten Ausdruck des gefundenen Resultats. Bei diesen Analysen variirte jedoch der Gehalt an Kohlenstoff auf eine solche Weise, dass das Maximum 54,4 und das Minimum 52,8 Procent betrug.

Analysen der Verbindung der Galläpfelgerbsäure mit Leim, welche nach Mulder $= C^{36}H^{27}N^{4}O^{12} + 0{,}15\dot{S}$ (Leim) $+ 2C^{28}H^{10}O^{18}$ (Gerbsäure) ist, schliessen seine Abhandlung.

Das einzige Resultat, welches nach meiner Auffassung aus dieser Untersuchung von Mulder gezogen werden kann, besteht darin, dass wider die Annahme der Formel, welche wir bisher als den Ausdruck der Zusammensetzung von der Galläpfelgerbsäure betrachtet haben, starke Einwendungen gemacht werden können. Inzwischen möchte ich auch glauben, dass man eben so wenig der Formel von

Mulder vertrauen dürfe und könne, als der von irgend einem Andern, sondern dass es für die Gegenwart weit besser sey einzugestehen, dass wir in Betreff dieses Punkts noch in Unkunde schweben, als glauben zu wollen, in Besitz einer Kenntniss zu seyn, welche auf nicht sicheren Principien ruht. Das Studium der Metamorphosen der Galläpfelgerbsäure wird uns wahrscheinlich in Zukunft einen wahren Begriff von der Natur dieser Säure geben, aber dieser sicher nicht bloss dadurch gewonnen werden, dass man dabei die Verhältnisse dieses so leicht zu verwandelnden Körpers in nur einer einzigen Richtung berücksichtigt. Wie in so vielen anderen Fällen wird uns auch hier wohl die Paarungs-Theorie leiten, so dass wir suchen müssen, den Paarlingen derselben auf die Spur zu kommen. Dass die Gallussäure (welche selbst von einfacheren zusammengesetzten Verbindungen ausgemacht werden mag) einen von diesen Paarlingen ausmacht, möchte ich wohl vermuthen, aber diese Ansicht möge nur als eine blosse Vermuthung angesehen werden. Diese Vermuthung wird jedoch durch den Umstand unterstützt, dass sich die Galläpfelgerbsäure so leicht in Gallussäure umsetzt, so wie auch dadurch, dass diese beiden Säuren beim Erhitzen die Bildung von Gallhuminsäure veranlassen, und dass die Galläpfelgerbsäure (nach Mulder's Formel dafür) im wasserfreien Zustande als eine Verbindung von 4 Atomen wasserfreier Gallussäure mit 5 Atomen Wasser betrachtet werden kann.

Brenzgallussäure.

In Betreff der *Brenzgallussäure* hat Mulder die von Pelouze angegebene procentische Zusammensetzung bestätigt gefunden, er fügt jedoch hinzu, ohne aber seine Ansicht genauer zu begründen, dass die

Formel dafür = $C^8H^4O^4$ sey und nicht = $C^6H^5O^5$, wie wir sie bisher als richtig betrachtet haben.

Gallhuminsäure.

Was die *Gallhuminsäure* anbetrifft, so hat es Mulder wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Formel $C^{12}H^5O^5 + \dot{H}$, welche Pelouze für diese Säure angegeben hat, nicht richtig ist, sondern dass sie, bereitet sowohl durch Erhitzen der Galläpfelgerbsäure, bis sich keine Brenzgallussäure mehr daraus sublimirt, als auch durch Fällung derselben aus ihrer Auflösung in Kali mit Salzsäure, eine andere Zusammensetzung habe. Diese Angabe hat er auch durch eine Analyse der Gallhuminsäure bestätigt, welche auf die Weise bereitet worden war, dass er Gallussäure bis zu + 250° erhitzte, den Rückstand in Kali auflöste und durch Salzsäure wieder ausfällte. Die dabei erhaltene Gallhuminsäure fand er nämlich nach der Formel $C^{40}H^{10}O^{14}$ zusammengesetzt und also wasserfrei. Die gefundenen und berechneten Resultate waren nämlich:

	Gefunden		Berechnet
C^{40}	66,8	66,7	66,3
H^{10}	2,6	2,8	2,8
O^{14}	30,6	30,5	30,9.

Caffeegerbsäure.

Rochleder[1]) hat Caffeebohnen mit 40 procentigem Spiritus ausgezogen, die warme Lösung mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol ausgefällt, den Niederschlag mit Spiritus ausgewaschen, dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die von Schwefelblei abfiltrirte Lösung von Neuem mit einer Lösung von Bleizucker in Spiritus gefällt, und den jetzt entstandenen Niederschlag zusammengesetzt gefunden aus:

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 35.

	Gefunden	Berechnet
C^{42}	25,00	25,16
H^{24}	2,25	2,39
O^{21}	16,89	16,76
Pb^{6}	55,87	55,69.

Als er sich dann eine neue Quantität davon auf ähnliche Weise bereitete, aber nach der Zersetzung des ersten Blei-Niederschlags die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrup-Consistenz verdunstete, dann wasserfreien Alkohol hinzusetzte, das dadurch Abgeschiedene abfiltrirte, die Flüssigkeit verdunstete, den Rückstand wieder in Wasser auflöste, die nun etwas trübe Lösung mit einigen Tropfen Bleizucker versetzte, das dadurch Ausgefällte abfiltrirte, und die Flüssigkeit darauf im Sieden mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Wasser niederschlug, so erhielt er einen Niederschlag, welcher gleichwie der erstere bei + 100° getrocknet und dann analysirt wurde, wobei er sich zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{42}	28,32	23,30
H^{24}	2,58	2,69
O^{21}	19,01	18,90
Pb^{4}	50,09	50,11.

Aus diesen Analysen des so erhaltenen elektronegativen Bestandtheils im Caffee, welchen er *Caffeegerbsäure* nennt, zieht er nun den Schluss, dass die Formel für dieselbe $= C^{14}H^{8}O^{7}$ sey, d. h., eben dieselbe, wie für die Säure, welche Payen *Acide chlorogénique* genannt hat, über welche jedoch der Zweifel stattfindet, ob sie nicht mit Pfaff's Caffeesäure identisch ist. Inzwischen glaubt er hierdurch dargelegt zu haben, dass die Formel für die Caffeesäure $= C^{14}H^{8}O^{7}$ sey, und dass sich 3 Atome von der so

repräsentirten Säure mit sowohl 4 als auch mit 5 Atomen Bleioxyd vereinigen könnten. Wahrscheinlich werden jedoch in Zukunft darin Berichtigungen gemacht werden müssen. Im Uebrigen bemerkt Rochleder, dass diese Zusammensetzung sehr nahe mit der Formel für die Catechusäure, welche $= C^{14}H^7O^7$ ist, übereinstimme.

Gerbsäure in Paraguay-Thee.

Rochleder[1]) hat ferner die im Paraguay-Thee vorkommende Säure zum Gegenstande einiger Versuche gemacht, und er hat sie dabei eben so wie die Caffeegerbsäure zusammengesetzt gefunden. Bei der Darstellung ihres Bleisalzes bekam er jedoch keine von den vorhin angeführten Verbindungen, sondern ein Salz, welches nach der Formel $\dot{P}b^2C^{14}H^8O^7$ zusammengesetzt war.

Benzoesäure mit Chlor.

St. Evre[2]) hat verschiedene Zersetzungsprodukte von der Benzoesäure untersucht, worüber ich im nächsten Jahresberichte Bericht erstatten werde, da die ausführlichere Abhandlung über diese Untersuchung erst in dem darauf folgenden Jahre bekannt gemacht worden ist.

Porrisäure. (Euxanthinsäure).

Laurent[3]) hat für die Porrisäure (Euxanthinsäure) und die Derivate derselben neue Formeln aufgestellt, als Resultate der von ihm darüber angestellten Untersuchungen. Da jedoch diese Formeln noch nicht durch Angabe der Analysen, worauf sie sich gründen, bewiesen worden sind, so will ich hier nur einige wenige Beispiele daraus anführen. Die Porrisäure ist nämlich nach ihm zusammengesetzt aus $C^{10\frac{1}{2}}H^9O^{11}$, die Bromporrisäure aus $C^{10\frac{1}{2}}H^8BrO^{11}$,

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 39.
2) Compt. rend. XXVII, 437.
3) das. S. 33.

das Purron aus $C^{10}H^{6}O^{5}$, und das Chlorpurron aus $C^{10}H^{4\frac{1}{2}}Cl^{1\frac{1}{2}}O^{6}$. Ich glaube jedoch hier bemerken zu müssen, dass die gebrochenen Zahlen in diesen Formeln verschwinden, wenn man einfache Atomgewichte annimmt, und wenn man, wie Laurent es thut, das Atomgewicht für den Kohlenstoff = 37,5 setzt.

Säuren in den Pinusarten.

Laurent[1]) hat die in den Harzen der Pinusarten vorkommenden Säuren einer neuen Prüfung unterworfen. Da die Zusammensetzung dieser Säuren mit der Formel $C^{40}H^{30}O^{4}$ repräsentirt wird, und da man gefunden hat, dass sie Verbindungen mit Metalloxyden eingehen, ohne dass sie dabei Wasser abgeben, Verhältnisse, welche nicht mit den Gesetzen übereinstimmen, welche Laurent und Gerhardt als für organische Zusammensetzungen gültig bemerkt zu haben glauben, so war Laurent der Ansicht, dass er eine sichere Aufklärung darüber werde erhalten können, wie es sich damit eigentlich verhalte, nicht durch Analysen einiger Salze von diesen Säuren, sondern dadurch, dass er sie mit Bleioxyd vermischte, das Gemenge mit Aether befeuchtete, und dann den Gewichtsverlust bestimmte, welcher beim Erhitzen des Gemenges bis zum Schmelzen der Säure stattfand. Nachdem er zuerst die Beobachtung gemacht hatte, dass Pimarsäure und Sylvinsäure, beim Erhitzen für sich bis zu + 140° nicht mehr als 0,1 bis 0,2 Procent an Gewicht verlieren, dass aber dieser Gewichtsverlust dagegen 2,8 bis 3,4 Procent betrug, wenn das Erhitzen mit Bleioxyd geschah, so zieht er daraus den Schluss, dass diese Säuren nach der Formel $C^{40}H^{29}O^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt seyen, weil der be-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 459.

rechnete Verlust in diesem Falle, welcher 3 Procent beträgt, mit dem gefundenen Verlust übereinstimmt.

Er bemerkt hierbei ferner, dass die von ihm sogenannte Pyromarsäure mit der schon lange bekannten Sylvinsäure identisch sey. Die Pimarsäure ist die natürlich gebildete Säure, welche aus Pinus maritima ausfliesst, denn wenn man den Terpenthin davon zur Verflüchtigung des Terpenthinöls davon erhitzt, so bleibt ein Gemenge von Sylvinsäure und Pimarsäure zurück. Was die amorphe Pimarsäure anbetrifft, so hält er es für wahrscheinlich, dass sie mit der Pininsäure identisch sey. Dabei erinnert er daran, dass die krystallisirte Pimarsäure mit der Zeit in einen amorphen Zustand übergehe, dass aber geschmolzene Pimarsäure dabei keine Veränderung erfahre. Krystallisirte Pimarsäure löst sich in ihrer 10fachen Gewichtsmenge Alkohol, wogegen aber die geschmolzene sich schon in ihrem gleichen Volum davon auflöst. Aber die letztere scheidet sich sehr bald aus der Lösung wieder ab, indem sie darin in den krystallisirten Zustand übergeht.

Nitromarsäure, Azomarsäure.

Die früher von ihm so genannte Azomarsäure, welche durch eine längere Einwirkung von Salpetersäure auf Pimarsäure gebildet wird, nennt er jetzt *Nitromarsäure*. Er hat die Analyse derselben wiederholt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{40}	57,0	56,87
H^{26}	5,9	6,15
N^{2}	7,1	6,60
O^{16}	30,0	30,38,

wonach er dafür die Formel $C^{40}H^{26}N^{2}O^{16}$ aufstellt.

Die analysirte Nitromarsäure war jedoch erhalten worden, indem er die Salpetersäure im Sieden nur

7 bis 8 Minuten lang auf die Pimarsäure hatte einwirken gelassen. Sie war gelb, amorph, harzähnlich und erweichte beim Erwärmen. Ihr Ammoniumoxydsalz war löslich, orangeroth und nach dem Trocknen durchsichtig. Das Bleioxydsalz detonirte schwach beim Erhitzen und wurde bei der Analyse nach der Formel $C^{40}H^{26}N^{2}O^{16} + 2\dot{P}b$ zusammengesetzt gefunden. Laurent nimmt in Folge davon an, dass Untersalpetersäure = $\overset{\cdots}{N}$ darin enthalten sey und dass die Formel derselben = $C^{40}{H^{26} \atop \overset{\cdots}{N}^{2}} O^{8}$ geschrieben werden müsse. Mir scheint es, wofern sich diese Zusammensetzung bestätigen sollte, dass sie als eine salpetersaure Verbindung betrachtet werden müsse = $C^{40}H^{28}O^{6} + 2\overset{\cdots}{N}$, was die Verbindung mit Bleioxyd auch zu bestätigen scheint.

Constitution der Säuren $(CH)^{n}O^{4}$. Gepaarte Oxalsäuren.

Frankland und Kolbe [1]) haben ihre Ansichten über die Betrachtungsweise der organischen Säuren vorgelegt, welche in ihrem Hydratzustande nach der allgemeinen Formel $(CH)^{n}O^{4}$ zusammengesetzt sind, so wie auch der Verbindungen, welche unter dem Namen Nitryle bekannt geworden sind. Da diese Abhandlung ein sehr schöner Beitrag für die theoretische Erklärung der organischen Zusammensetzungen von dem Gesichtspunkte aus ist, welchen Berzelius zuerst und eine Zeitlang fast allein als den alleinig richtigen betrachtete, um in dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft vorwärts zu kommen (ich meine die Idee, nach welcher organische Verbindungen als Paarungen von einfacheren Zusammensetzungen angesehen werden), so kann ich nicht anders, als über ihre Ansichten einen ausführlichen Bericht

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 288.

zu erstatten, und dieses um so viel mehr, da sie es nicht unterlassen haben, die Gültigkeit ihrer Ansichten zum Theil durch Thatsachen zu unterstützen.

Sie gehen dabei von der Ansicht aus, dass diese Säuren Oxalsäuren sind, gepaart mit verschiedenen selbstständigen Kohlenwasserstoffen (Aetherradicalen nach Frankland und Kolbe), und dass die rationellen Ausdrücke für die folgenden Säuren so beschaffen werden müssen, wie sie daneben gestellt sind:

Formylsäure	$= \dot{H} + H\overset{\cdots}{\overline{C}}$
Essigsäure	$= \dot{H} + C^2H^5\overset{\cdots}{\overline{C}}$
Metacetonsäure	$= \dot{H} + C^4H^5\overset{\cdots}{\overline{C}}$
Buttersäure	$= \dot{H} + C^8H^7\overset{\cdots}{\overline{C}}$
Valeriansäure	$= \dot{H} + C^8H^9\overset{\cdots}{\overline{C}}$
Capronsäure	$= \dot{H} + C^{10}H^{11}\overset{\cdots}{\overline{C}}$
Margarinsäure	$= \dot{H} + C^{32}H^{33}\overset{\cdots}{\overline{C}}$
Benzoesäure	$= \dot{H} + C^{12}H^5\overset{\cdots}{\overline{C}}$

Die Paarlinge in der Essigsäure, Metacetonsäure, Capronsäure, Margarinsäure und Benzoesäure würden demnach nichts anderes seyn, als Methyl, Aethyl, Amyl, Ketyl und das Radical in dem von Laurent sogenannten Phenyloxydhydrat (betrachtet $= C^{12}H^5O + \dot{H}$). Das Zerfallen des formylsauren Ammoniumoxyds beim Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure und in Wasser nach der Formel $NH^4 + \dot{H}\overset{\cdots}{\overline{C}} = H\mathrm{Cy} + 4\dot{H}$, und die Wiederbildung der Formylsäure durch Einwirkung von Alkalien darauf in Berührung mit Wasser nach der Formel $H\mathrm{Cy} + 3\dot{H} + \dot{K} = (\dot{K} + \dot{H}\overset{\cdots}{\overline{C}}) + NH^3$ schliessen sich dadurch nämlich auf das Genaueste an den Vorgang bei der Bildung des Benzoenitryls aus benzoesaurem Ammoniumoxyd nach

der Formel $\dot{N}H^4 + C^{12}H^5\ddot{C} = C^{12}H^5Cy + 4\dot{H}$, wonach das Benzoenitryl als eine Cyanverbindung von dem Radical Phenyl und die Benzoesäure als eine Phenyloxalsäure betrachtet werden muss — eine Ansicht die wiederum für die Annahme von Radicalen dieselbe Bedeutung hat, wie die verschiedenen Reactions-Verhältnisse, welche nothwendig für die verschiedenen Radicale $C^{14}H^5$ und $C^{12}H^5$ statt finden sollten.

Wider die hier vorgelegte Ansicht, nach welcher die Nitryle als gepaarte Cyanverbindungen betrachtet werden, kann wohl der Einwurf gemacht werden, dass z. B. in dem Benzoenitryl keine Reaction auf Cyan direct dargelegt werden könne; aber da dasselbe der Fall ist mit dem Chlor im Chloräthyl, so kann diesem Umstande kein grösseres Stimmrecht zuerkannt werden. Die Betrachtung des Benzoenitryls als Cyanphenyl würde inzwischen sehr wesentlich unterstützt werden, wenn analoge Reactions-Verhältnisse auch für andere mit Sicherheit bekannte Cyanverbindungen vorgelegt werden könnten, z. B. wenn man durch Behandlung von Cyanmethyl, Cyanäthyl und Cyanamyl mit wasserhaltigem kaustischem Kali unter Entwickelung von Ammoniak die Kalisalze von Essigsäure, Metacetonsäure und Capronsäure hervorzubringen im Stande wäre, nach folgenden Formeln:

$C^2H^5Cy + \dot{K} + 3\dot{H} = C^2H^5\ddot{C} + \dot{K} + NH^5$
Cyanmethyl. Essigsäure.

$C^4H^5Cy + \dot{K} + 3\dot{H} = C^4H^5\ddot{C} + \dot{K} + NH^5$
Cyanäthyl. Metacetonsäure.

$C^{10}H^{11}Cy + \dot{K} + 3\dot{H} = C^{10}H^{11}\ddot{C} + \dot{K} + NH^5$
Cyanamyl, Capronsäure.

Bildung von Essigsäure, Metacetonsäure und Capronsäure auf Kosten von Cyanüren der Aetherarten.

Durch Einwirkung von siedendem kaustischem Kali auf das flüchtige Cyanmethyl haben Frankland und Kolbe ebenfalls eine bedeutende Entwickelung von Ammoniak erhalten und, als sie die Kaliflüssigkeit nach dem Verdunsten mit Schwefelsäure vermischt destillirten, ein saures Destillat, welches nach dem Sättigen im Sieden mit salpetersaurem Silberoxyd wodurch auch möglicherweise vorhandene und nur zufällig hineingekommene Formylsäure zerstört wurde) beim Erkalten Krystalle von einem Silbersalz lieferte, welches auf ähnliche Weise untersucht und analysirt wurde, und welches sich dabei als essigsaures Silberoxyd herausstellte.

Als sie darauf das Product von der Einwirkung von Kali auf das Cyanäthyl in derselben Art untersuchten, erhielten sie die vermuthete Metacetonsäure, deren Auftreten durch vollständige Analysen ihrer Salze von Baryt und Silberoxyd bestätigt wurde. Das metacetonsaure Bleioxyd, welches ebenfalls daraus bereitet und nur auf den Gehalt an Bleioxyd analysirt wurde, kann nicht krystallisirt erhalten werden, sondern es trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein.

Bei der Destillation der bei der Einwirkung von Kali auf Cyanamyl erhaltenen concentrirten Flüssigkeit mit Schwefelsäure ging ein fettes Oel über, welches einen eigenthümlichen Geruch besass und welches auf dem mit überdestillirten Wasser schwamm. Es war im geringen Grade in Wasser auflöslich, und durch Kochen desselben mit Wasser und einem Ueberschuss von kohlensaurem Baryt wurde ein Barytsalz erhalten, dessen Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag gab, der ein in siedendem Wasser etwas lösliches Silberoxydsalz war, welches beim Erkalten wieder auskrystallisirte, und

welches sich bei der Prüfung als capronsaures Silberoxyd herausstellte. Die damit ausgeführte Analyse gab:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	32,0	—	32,3
H^{11}	4,9	—	4,9
O^{5}	—	—	10,8
Ag	52,3	52,0	52,3

Das daraus dargestellte Barytsalz wurde nach dem Trocknen bei + 100° auf den Gehalt an Baryt untersucht, welcher mit der Formel $\dot{Ba} + C^{10}H^{11}\ddot{C}$ übereinstimmte.

Inzwischen würde die vorhin angeführte Betrachtungsweise der hier in Rede stehenden Verbindungen noch eine weitere Stütze bekommen, wenn man aus den Ammoniumoxydsalzen der betreffenden Säuren die, so zu sagen, a priori berechneten oder vorausgesetzten Aetherarten wieder regeneriren, und auf diese Weise aus den folgenden Säuren die entsprechenden Cyanüre darstellen könnte:

Formylsäure	$= H\ddot{C}$	HCy	Cyanwasserstoffs.
Essigsäure	$= C^{2}H^{3}\ddot{C}$	$C^{2}H^{3}Cy$	Cyanmethyl
Metacetons.	$= C^{4}H^{5}\ddot{C}$	$C^{4}H^{5}Cy$	Cyanäthyl
Buttersäure	$= C^{6}H^{7}\ddot{C}$	$C^{6}H^{7}Cy$	Butyronitryl (bis auf Weiteres sog.)
Valeriansäure	$= C^{8}H^{9}\ddot{C}$	$C^{8}H^{9}Cy$	Valeronityl (dgl.)
Capronsäure	$= C^{10}H^{11}\ddot{C}$	$C^{10}H^{11}Cy$	Cyanamyl
Benzoesäure	$= C^{12}H^{5}\ddot{C}$	$C^{12}H^{5}Cy$	Benzoenitryl (bis auf Weiteres sg.)
Cuminsäure	$= C^{18}H^{11}\ddot{C}$	$C^{18}H^{11}Cy$	Cumonitryl (dgl.)

so wie auch aus margarinsaurem Ammoniumoxyd

ein Cyanketyl darzustellen nach der Formel $\dot{N}H^4$ + $C^{58}H^{55}\ddot{C} = C^{58}H^{55}Cy + 4\dot{H}$.

Ein Umstand, welchen Frankland und Kolbe ferner noch als eine Bestätigung ihrer Ansicht anführen, besteht darin, dass zufolge der jetzt folgenden Tabellen:

			Siedepuncte	Unterschiede
Metacetonsäurehydrat	$= \dot{H} +$	$C^4H^5\ddot{C}$	137°	49°
Cyanäthyl	=	C^4H^5Cy	88°	
Valeriansäurehydrat	$= \dot{H} +$	$C^8H^9\ddot{C}$	175°	50°
Valeronitryl	=	C^8H^9Cy	125°	
Capronsäurehydrat	$= \dot{H} +$	$C^{10}H^{11}\ddot{C}$	190°	48°
Cyanamyl	=	$C^{10}H^{11}Cy$	146°	
Benzoesäurehydrat	$= \dot{H} +$	$C^{12}H^5\ddot{C}$	239°	48°
Cyanphenyl	=	$C^{12}H^5Cy$	191°	

der beobachtete Siedepunkt des Cyanamyls sich von dem des Valeronitryls nur um 21°. unterscheidet. Da sie sich in ihrer Zusammensetzung nur durch 2CH unterscheiden, so muss auch diese Differenz nach den von Kopp schon früher gemachten Beobachtungen = 19° seyn. Ausserdem weist die angeführte Tabelle aus, dass die Siedepunkte eines Säurehydrats und der denselben entsprechenden Cyanverbindung einen fast constanten Unterschied von ungefähr 50° ausweisen.

Pikrinsalpetersäure, Chrysolepinsäure und Nitrophenissäure sind identisch.

Mulder [1]) giebt in seiner jetzt publicirten ausführlicheren Abhandlung über die Chrysaminsäure, woraus schon im vorigen Jahresberichte, S. 206, ein Auszug mitgetheilt worden ist, an, dass Schunck's Chrysolepinsäure dieselbe Säure ist, wie die schon lange bekannte Pikrinsalpetersäure.

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 122.

Marchand[1]) hat gezeigt, dass Pikrinsalpetersäure und Chrysolepinsäure einerlei Löslichkeit in Wasser haben. 100 Theile Wasser lösen auf 0,626 Theile bei + 5°, 1,161 Th. bei + 15°, 1,225 Th. bei + 20° und 3,890 Th. bei + 77°. Die Kalisalze dieser beiden Säuren haben ebenfalls dieselbe Löslichkeit in Wasser, und 100 Theile Wasser von + 24° lösen 0,59 Theile davon auf. Die Säuren haben ferner einerlei Krystallform. In Folge ähnlicher vergleichender Prüfungen der bis jetzt sogenannten Nitrophenissäure hat er ferner gefunden, dass auch diese Säure mit der Pikrinsalpetersäure identisch ist.

Ueber die Pikrinsalpetersäure und Chrysolepinsäure ist auch Robinquet[2]) zu demselben Resultat gekommen. Derselbe hat zugleich gezeigt, dass der einzige Unterschied, welcher für diese Säuren beobachtet worden ist, und welcher in einer geringen Abweichung der Farbe ihrer Salze besteht, in der Schwierigkeit seinen Grund hat, eine Chrysolepinsäure darzustellen, welche in einem nicht geringen Grade mit Chrysaminsäure verunreinigt ist. Das Doppelsalz von essigsaurem und chrysolepinsaurem Bleioxyd, welches Schunck[3]) als ein diese Säure charakterisirendes Salz angab, ist von Robiquet ebenfalls dargestellt worden, indem er 10 Grammen pikrinsalpetersaures Kali in 100 Grammen Wasser auflöste und dann diese Flüssigkeit bei einer Temperatur von + 60 — 70° zu einer Lösung von 100 Grammen neutralem essigsaurem Bleioxyd in 400 Grammen Wasser setzte. Dabei entstand kein Niederschlag,

1) Journ. für pract. Chemie XLIV, 91.
2) Journ. de Pharm. XIV, 179.
3) Berzelius' Jahresb. 1843, S. 469.

aber blieb die Mischung dann in einer Temperatur von + 50 — 60° stehen, so setzte sich eine Menge von schönen Krystallen in rhombischen Tafeln ab, welche im reflectirten Lichte eine gelbe und im gebrochenen Lichte eine orangerothe Farbe hatten. Dieses Salz, welches bei + 80 — 90° Essigsäure abgiebt, enthält nach Robiquet 6 Atome Essigsäure und 2 Atome Pikrinsalpetersäure auf 5 Atome Bleioxyd.

Blumenau [1]) giebt an, dass die Pikrinsalpetersäure, wenn man sie längere Zeit in der Wärme mit überschüssiger Salpetersäure behandelt, allmälig zersetzt wird unter Bildung von Stickoxydgas, Oxalsäure und Kohlensäure.

Bereitung der Pikrinsalpetersäure.

Stenhouse [2]) empfiehlt die Anwendung des Harzes von Xanthorea hastilis zur Bereitung der Pikrinsalpetersäure, weil man dabei die Hälfte vom Gewicht des Harzes an Säure bekommt. Der harzige Theil der Benzoe ist ebenfalls ein gutes Material für die Bereitung dieser Säure. Er hat diese Säure auch aus dem Harz von Perubalsam dargestellt, aber dagegen konnte er sie nicht durch Behandlung des Tolubalsams mit Salpetersäure hervorbringen.

Anilsalpetersäure.

Behandelt man eine Lösung von Anilsalpetersäure mit chlorsaurem Kali und Salzsäure, oder leitet man Chlor in die erwähnte Lösung, so bildet sich durch die Einwirkung derselben nach Stenhouse [3]) nicht Chlorpikrin, sondern nur Chloranilin. Auf diese Weise kann man alle Anilsalpetersäure in Chloranil verwandeln. Kocht man Anilsalpetersäure mit chlorigsaurer Kalkerde, so färbt sich die Lösung dunkelbraun und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 115.
2) Phil. Mag. XXXIII, 54.
3) das. p. 231.

Salzsäure scheidet nachher ein gelbes unkrystallinisches Harz daraus ab.

Chlorpikrin.

Stenhouse[1]) giebt an, dass wenn man Pikrinsalpetersäure in einer Retorte mit chlorigsaurer Kalkerde behandelt, das Gemisch einen aromatischen Geruch annimmt, und dass, wenn man dasselbe bis zum Sieden erhitzt, ein schweres farbloses Oel mit den Wasserdämpfen übergeht, welches er *Chlorpikrin* nennt. Ist die Lösung in der Retorte gefärbt, so folgt daraus, dass man zu wenig Chlorkalk angewandt hat. Nach beendigter Operation ist in der Retorte kein organischer Körper mehr enthalten, und während derselben entwickelt sich Kohlensäuregas.

Das Destillat, welches von Salzsäure sauer ist, wird durch Schütteln des Oels mit Wasser gereinigt, dem man etwas kohlensaure Talkerde zugesetzt hat. Darauf wird es durch geschmolzenes Chlorcalcium entwässert und nun rectificirt.

Die Pikrinsalpetersäure wird durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure in einer Retorte in Chloranil verwandelt, welches grösstentheils in der Retorte zurückbleibt, und in Chlorpikrin, welches überdestillirt. Behandelt man die Pikrinsalpetersäure mit Königswasser, oder leitet man Chlor in eine warme Lösung davon in Wasser, so erhält man dieselben Producte. Chlorpikrin wird auch gebildet, wenn man pikrinsalpetersaures Kali mit Chlorkalk behandelt.

Chloranil kann nicht durch Behandlung mit Salpetersäure, Königswasser oder Chlorkalk in Chlorpikrin verwandelt werden.

Das Chlorpikrin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel von 1,6657 specif. Gewicht. Im verdünnten Zu-

1) Phil. Mag. XXXIII, 53.

stande hat es einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch, aber im concentrirten Zustande greift es Augen und Nase sehr an. Auf Reagens-Papier zeigt es sich neutral. In Wasser ist es fast unauflöslich, aber in Alkohol und Aether löst es sich leicht auf. Ueber Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure kann es unverändert abdestillirt werden. Beim Erwärmen mit Kalium explodirt es stark, unter Bildung von Chlorkalium und Salpeter. Von einer Lösung von Kali in Wasser wird es nicht angegriffen, aber von einer Lösung des Kali's in Alkohol wird es allmälig zersetzt mit Bildung von Chlorkalium und Salpeter. Wird das Oel mit Ammoniakgas gesättigt oder mit einer Lösung des Ammoniaks in Alkohol behandelt, so zersetzt es sich auf dieselbe Weise. Das Chlorpikrin kocht bei + 120°, und es kann bis zu + 150° erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt. Es ist nicht entzündbar. Leitet man das Gas davon durch ein erhitztes, jedoch nicht glühendes Glasrohr, so zersetzt es sich vollständig unter Entwickelung von Chlor und Stickoxydgas, während an den kälteren Theilen des Rohrs Oxalsuperchlorid, €Cl^3, abgesetzt wird. Nach der damit ausgeführten Analyse, welche gab:

	Gefunden					Berechnet
C^4	6,72	6,78	6,60	6,30	—	6,42
€l^7	64,80	64,83	64,53	64,47	65,34	65,11
Ɲ^2	7,78	—	—	—	—	7,44
O^{10}	—	—	—	—	—	21,03

drückt Stenhouse dasselbe mit der Formel $C^4\text{€l}^7\text{Ɲ}^2O^{10}$ aus.

Bei zwei Versuchen, um einen Gehalt an Wasserstoff darin aufzufinden, fand er nur 0,26 und 0,22 davon, und er schliesst daraus, dass diese Quantität

von mechanischer Feuchtigkeit hergerührt habe und nicht dem Chlorpikrin angehöre.

Zersetzungsproducte der Chrysinsäure (Chrysaminsäure).

Schunck[1]) hat sich mit der Untersuchung der Zersetzungsproducte beschäftigt, welche auf Kosten der Chrysaminsäure gebildet werden. Im Vorbeigehen möge es mir erlaubt seyn zu erwähnen, dass der Name Chrysaminsäure für diese Säure eigentlich nicht mehr beibehalten werden kann, nachdem wir eine allgemeine Klasse von Säuren kennen gelernt haben, welche mit dem Namen Aminsäuren bezeichnet werden. Allerdings wäre es sehr zu wünschen gewesen, wenn Schunck, der sich mit der Bearbeitung dieser Säuren auf eine so verdienstvolle Weise beschäftigt und selbst diesen Namen vorgeschlagen hat, diesen Namen gegen einen andern vertauscht hätte, aber da dieses nicht geschehen ist, so dürfte es mir erlaubt seyn, den Namen *Chrysinsäure* dafür vorzuschlagen, welcher an den früheren erinnert.

Als Schunck schon vor einigen Jahren[2]) den Process bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloe genauer prüfte, glaubte er den Schluss ziehen zu müssen, dass dabei 4 eigenthümliche, noch nicht bekannte Säuren gebildet würden, nämlich Aloetinsäure, Aloeresinsäure, Chrysolepinsäure und die jetzt von mir sogenannte Chrysinsäure. Jetzt giebt er an, dass das gelbe Pulver, welches bei dieser Behandlung erhalten wird, aus nur zwei Säuren bestehe: Chrysinsäure und Aloetinsäure, welche durch Behandlung mit kohlensaurem Kali von einander getrennt werden können, indem das Kalisalz der Aloetinsäure leichtlöslich ist, während sich das der Chrysinsäure sehr

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXV, 234.
2) Berzelius' Jahresb. 1843 S. 467.

schwer auflöst. Wendet man dabei kaustisches Kali an, so bildet sich Aloeresinsäure, die aber nichts anderes als ein Zersetzungsproduct der Chrysinsäure ist.

Behandelt man die *Aloetinsäure* mit Salpetersäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, aber dabei bildet sich kein anderes Product als Chrysinsäure, und es entstehen dabei weder Oxalsäure noch Nitropikrinsäure. Die Chrysinsäure kann dagegen mit rauchender Salpetersäure behandelt werden, ohne dass sie sich verändert. Zufolge einer Analyse, wobei jedoch nicht die Temperatur zum Trocknen angegeben worden ist, fand er die Aloetinsäure zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	40,75	41,32
H^{4}	1,73	1,71
N^{2}	11,59	12,19
O^{15}	45,93	44,78

wonach er die Formel $C^{16}H^{4}N^{2}O^{15}$ dafür aufstellt. Aber es ist dabei weder angegeben worden, ob die Säure Wasser enthält oder nicht, noch hat er die Quantität von Basis in einem Salz derselben bestimmt.

Wird die Chrysinsäure mit wasserhaltigem Ammoniak gekocht, so löst sich die Säure mit Purpurfarbe auf, und beim Erkalten schiessen Nadeln aus der Lösung an, welche im Durchsehen rothbraun sind, aber im reflectirten Lichte grün erscheinen und vielen Metallglanz haben. Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren wird keine Chrysinsäure abgeschieden, weshalb sie nicht ein Ammoniumoxydsalz von dieser Säure zu seyn scheinen können. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde folgendermaassen gefunden:

	Gefunden		Berechnet			
			Aeq.		Aeq.	
C	37,61	37,88	28	37,84	30	38,04
H	2,35	2,21	10	2,25	10	2,11
N	19,72	19,87	7	22,07	7	20,95 (A)
O	40,32	40,04	21	37,84	23	38,90

Schunck hat die beiden angeführten Formeln, wie es scheint, mit der Annahme der beiden verschiedenen Formeln für die Chrysinsäure: $C^{28}H^{4}N^{4}O^{24}$ und $C^{30}H^{4}N^{4}O^{26}$ berechnet, und in Folge dessen bemerkt er, dass sich dieser Körper, welcher ein Amid von dieser Säure, d. h. *Chrysamid* ist, dadurch gebildet habe, dass 3 Atome Sauerstoff aus der Säure ausgetreten und dafür 3 Atome Amid eingetreten seyen. Abgesehen vor allem andern von einer solchen Abnormität für eine Amidbildung, so ist er dabei auch gezwungen gewesen, das verdoppelte Atom der Chrysinsäure in Betracht zu ziehen, und ausserdem in dieser das Wasser aufzunehmen, welches bestimmt als basisches Wasser darin enthalten ist, weil die richtige Formel der Chrysinsäure entweder nach Schunck $C^{15}HN^{2}O^{12} + \dot{H}$ oder nach Mulder $C^{14}HN^{2}O^{11} + \dot{H}$ ist.

Setzt man Salzsäure oder Schwefelsäure zu einer warmen Lösung von dem zuletzt erwähnten Körper (A), so schiessen daraus beim Erkalten dunkel olivengrüne Nadeln an, welche nach Schunck die Eigenschaften einer wirklichen Säure haben. Dieser Verbindung hat Schunck den Namen *Amidochrysaminsäure* gegeben, welcher jedoch nicht ferner beibehalten werden kann. Sie besteht nämlich nach Schunck aus:

	Gefunden		Berechnet			
C	38,65	38,77	28	38,53	30	38,74
H	1,85	1,92	8	1,83	8	1,72
N	18,24	18,29	6	19,27	6	18,27 (B)
O	41,26	41,02	22	40,37	24	41,27

und sie ist also zusammengesetzt, wie wenn sie ein Ammoniumoxydsalz von einer in Aminsäure (Sg) verwandelten Chrysinsäure wäre, d. h. = $C^{14}HN^{2}O^{10}Ad + C^{14}HN^{2}O^{11}\dot{A}m$. Schunck bekam das Barytsalz dieser Säure dadurch, dass er die Verbindung B in Ammoniak auflöste und die Lösung mit Chlorbarium vermischte, wobei es sich in Gestalt eines rothen krystallinischen Pulvers niederschlug. Bei der Analyse gab es 25,11 Procent schwefelsauren Baryt, 29,93 Procent Kohlenstoff und 1,77 Procent Wasserstoff.

Wird die Verbindung B nach Schunck mit siedender Salpetersäure behandelt, so bildet sich Chrysinsäure, welche niederfällt, während salpetersaures Ammoniumoxyd in der Lösung bleibt. Aehnlich verhält sich Schwefelsäure, aber verdünnte Säuren wirken nicht darauf ein. Kaustisches Kali bringt auch Chrysinsäure hervor, unter Entwickelung von Ammoniak. Von Wasser wird sie mit dunkler Purpurfarbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder niedergeschlagen. Das Kalisalz bildet sich bei der Behandlung der Verbindung B mit kohlensaurem Kali. Wird dann der Ueberschuss an kohlensaurem Kali mit Wasser ausgewaschen, so erhält man es in kleinen Krystallnadeln. Die unlöslichen Salze werden durch Fällen eines Salzes von B erhalten, aber in diesem Fall muss zuerst Ammoniak zugesetzt werden, was dafür zu sprechen scheint, dass die Verbindung B eine Säure, aber nicht ein Ammoniumoxydsalz von der Aminsäure der Chrysinsäure ist. Wird jedoch die

Verbindung B eine Zeitlang mit Chlorbarium gekocht, so schlägt sich ein Barytsalz davon nieder.

Mulder[1]) hat Ammoniakgas bei + 100° über die Chrysinsäure geleitet und dabei gefunden, dass Wasser abgeschieden wird, und dass dafür andere Elemente von Ammoniak aufgenommen werden. Nach der gefundenen Zusammensetzung, nämlich:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	38,00	38,6
H^{8}	2,08	1,8 (C)
N^{6}	19,15	19,3
O^{22}	40,77	40,3

scheint das Product dieselbe Verbindung zu seyn, wie B, was auch noch weiter durch den Umstand unterstützt wird, dass es nach Mulder mit Basen verbunden werden kann. Mulder hält diesen Körper für ein Amid.

Wir erfahren hieraus, dass die Verbindungen B und C, ungeachtet sie aller Wahrscheinlichkeit nach identisch sind, doch sowohl von Mulder als auch von Schunck auf verschiedene Weise erklärt werden, und, wie es mir scheinen will, von beiden auf eine befriedigende Weise. Aus ihrem Verhalten gegen Kali scheint jedoch ein gepaartes Amid darin enthalten zu seyn, und nach Schunck's Bestimmung des Gehalts an Baryt in dem Barytsalz derselben scheint zu folgen, dass auf 1 Atom Baryt 14 Atome Kohlenstoff in die Verbindung eintreten. Ihre Elemente müssen also der Formel = $C^{14}H^{4}N^{3}O^{11}$. Ich weiss nicht, ob es ungehörig ist, zukünftigen Versuchen zuvor zu kommen, aber nach der Leichtigkeit ein Amid zu bilden, würde ich vermuthen

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 122.

dass ein von ihren Paarlingen von Oxamid ausgemacht wird, und dass wasserhaltige Oxalsäure der zweite ist, so wie auch, dass die Idee eines Gehalts an Salpetersäure in der Chrysinsäure, (vielleicht selbst in mehreren anderen Verbindungen, welche als gepaarte Salpetersäuren betrachtet werden) aufgegeben werden muss. Die rationelle Formel wird in einem solchen Falle $C^{10}\bar{H}\bar{N}^{2}O^{5}\ddot{\bar{C}}Ad + \ddot{\bar{C}}\dot{\bar{H}}$. Wahrscheinlich würde eine Behandlung der Verbindung mit starker Kalilauge in einer erhöhten Temperatur, um dadurch die Paarlinge zu spalten, etwas darüber entscheiden, und vielleicht auch die noch räthselhafte Verbindung von $C^{10}\bar{H}\bar{N}^{2}O^{5}$ etwas aufklären.

Die Verbindung A scheint mir aber dieselbe relative Anzahl von Atomen der Elemente zu enthalten, wie die Verbindungen B und C. Vergleicht man nämlich die berechnete Zusammensetzung für diese letztere mit der von Schunck ausgeführten Analyse des Körpers A, so stimmen diese weit mehr unter sich überein, als mit der von ihm für den Körper A vorgeschlagenen Zusammensetzungsformel. Ich möchte mir daher wohl vorstellen, dass A das Ammoniumoxydsalz von der Aminsäure der Chrysinsäure (Chrysaminsäure Sg) sey, und dass verdünnte Säuren nur einen katalytischen Einfluss darauf ausüben, darin bestehend, dass 1 Atom von A in 2 Atome von B umgesetzt wird. Sollte sich meine Ansicht auf irgend eine Weise durch zukünftige Versuche bestätigen, so würde A chrysaminsaures Ammoniumoxyd und B eine eigenthümliche Säure seyn, welche Chrysoxaminsäure genannt werden müsste.

Aloeresinsäure. *Wird die Chrysinsäure mit einem Ueberschuss von kaustischem Kali* behandelt, so erhält man in der

Wärme eine braune Lösung, welche sich durch Kochen dunkler färbt, aber Ammoniak entwickelt sich dabei nicht, wofern die Kalilösung nicht gar zu concentrirt ist. Die Flüssigkeit enthält nachher keine Chrysinsäure; inzwischen wird Kohlensäure entwickelt, wenn man eine Säure zusetzt, wodurch ausserdem ein brauner Niederschlag hervorgebracht wird, welcher nach dem Auswaschen des Salzes etwas in Wasser auflöslich ist. Nach einer theilweisen Analyse des Barytsalzes der so gebildeten Verbindung repräsentirt Schunck die Zusammensetzung desselben mit $\dot{B}aC^{12}H^{4}N^{2}O^{9}$ und er glaubt, dass die darin befindliche Säure dieselbe ist, wie die, welche zuerst von ihm *Aloeresinsäure* genannt worden ist.

Hydrochrysid.

Behandelt man die Chrysinsäure siedend mit einem Schwefelkalium, welches zugleich einen Ueberschuss an kaustischem Kali enthält, so erhält man eine blaue Lösung, aus welcher sich beim Erkalten eine Menge von Krystallnadeln absetzen, welche im Durchsehen blau sind und im reflectirten Lichte metallisch roth erscheinen. Die so gebildete Verbindung nennt Schunck Hydrochrysamid, welcher Name aber wenigstens in *Hydrochrysid* verändert werden muss. Sie wird durch Umkrystallisiren mit kaustischem Kali gereinigt, worauf sie nach dem Trocknen eine indigoblaue, fast schwarze Masse bildet. Wird das Hydrochrysid erhitzt, so erhält man allerdings ein Sublimat von kleinen blauen Krystallen, aber es wird dabei unter Entwickelung von Ammoniak grösstentheils zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich mit blauer Farbe in Alkohol. Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe auf und Wasser schlägt dann aus dieser Lösung blaue Flocken nieder. Wird

das Hydrochrysid mit Wasser angerührt und Chlorgas hinein geleitet, so wird es zersetzt und aufgelöst. Von kaustischem und von kohlensaurem Kali wird es aufgelöst und durch Säuren mit blauer Farbe daraus wieder niedergeschlagen. Es kann auch dadurch bereitet werden, dass man Chrysinsäure zu einer siedenden Lösung von Zinnchlorid setzt, aber es ist dann schwierig von Zinnoxyd zu reinigen. Aus der Zusammensetzung hat Schunck die beiden Formeln $C^{14}H^{6}N^{2}O^{6}$ und $C^{30}H^{12}N^{4}O^{13}$ berechnet, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet			
C	50,77	50,51	14	50,6	30	51,04
H	3,48	3,57	6	3.6	12	3,40
N	15,36	15,28	2		4	16,06
O	30,39	30,64	6		13	29,50

Behandelt man das Hydrochrysid mit siedender Salpetersäure, so entwickelt sich salpetrige Säure, und man erhält eine braune Flüssigkeit, aus welcher nach dem Abdunsten der überschüssigen Salpetersäure durch Wasser ein brauner Körper abgeschieden wird, der von kohlensaurem Kali aufgelöst wird, und nach dessen Abfiltrirung erhält man durch weiteres Verdunsten der Flüssigkeit eine bedeutende Menge von Oxalsäure in Krystallen, worauf die von dieser abgegossene Flüssigkeit mit Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak giebt. Inzwischen scheint doch nicht aller Stickstoff des Hydrochrysids in Ammoniak übergegangen zu seyn.

Pflanzenbasen. Morphin-Rhodanammonium. Dollfus [1]) hat das Morphin-Rhodanammonium (schwefelblausaures Morphin) analysirt. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln und schmilzt bei +

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 215.

100°. Nach einer directen Bestimmung des Gehalts an Rhodan, Kohlenstoff und Wasserstoff darin ist die Zusammensetzung dieses Salzes = *mph*AmR + Ḣ, und die Formel für das Morphin = $C^{34}H^{15}O^{5} + NH^{3}$, welche 1 Doppelatom Wasserstoff weniger enthält, als zuletzt Laurent[1]) dafür angegeben hat.

Sulfomorphid. Laurent und Gerhardt[2]) haben den zuerst von Arppe[3]) bemerkten und untersuchten Körper von Neuem studirt, welcher durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Morphin bei + 150 — 160° hervorgebracht wird, und über welchen wir doch eine noch genauere Kenntniss zu erhalten wünschen mussten. Sie stellten ihn nach Arppe's Methode dar und sie bekamen dadurch ein weisses Product, welches allmälig, selbst in einem verschlossenen Gefässe eine grünliche Farbe annahm, besonders beim Erhitzen bis zu + 130 — 150°. Die Resultate der Analyse entsprachen der Formel $C^{34}H^{18}NO^{8}S$:

	Gefunden	Berechnet
C^{34}	63,0	64,5
H^{18}	5,8	5,7
N	—	—
O^{8}	—	—
S	5,4	5,1.

Die Bildung geschieht nach ihm dadurch, dass aus dem schwefelsaurem Morphin (nach Laurents Formel) die Elemente von 2 Atomen Wasser austreten. Sie betrachten diesen Körper als ein Amid von dem Morphin und nennen ihn *Sulfomorphid.* Sollten zukünftige Versuche eine solche Ansicht bestätigen,

1) Im vorigen Jahresberichte, S. 282.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 112.
3) Berzelius' Jahresbericht 1847, S. 548.

so wäre die rationelle Formel dafür = $C^{34}H^{16}O^{6}$ + $NH^{2}\dot{S}$, oder, wenn man die nach Dollfus vorhin angeführte Formel für das Morphin annimmt, = $C^{34}H^{15}O^{6}$ + $NH^{2}\dot{S}$. Siedende Salpetersäure wirkt darauf ein und bildet Schwefelsäure, worauf Wasser einen gelben flockigen Körper daraus abscheidet.

Codein-Rhodanammonium. Dollfus[1]) hat *Codein-Rhodanammonium* auf die Weise bereitet, dass er eine Lösung von Codein in Alkohol mit Rhodanwasserstoffsäure vermischte, und er hat es dabei in kleinen Krystallnadeln erhalten. Es schmilzt bei + 100°. Durch besondere directe Bestimmungen des Gehalts an Rhodan, Kohlenstoff und Wasserstoff darin hat er folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{36}	62,30	62,60
H^{21}	5,13	6,08,

woraus hervorgeht, dass dieses Salz der Formel *cod* AmR + $\dot{H}$ entspricht, und das Codein der Formel $C^{34}H^{16}O^{5}$ + NH^{3}, wonach es sich also von dem Morphin nur durch 1 Doppelatom Wasserstoff unterscheidet. Das krystallisirte Codein besteht dann aus $C^{44}H^{16}O^{5}Ak$ + $2\dot{H}$.

Sulfonarkotid. Durch Erwärmen des Narkotins mit verdünnter Schwefelsäure haben Laurent und Gerhardt[2]) eine analoge Verbindung erhalten, wie die vorhin angeführte von Morphin. Die Lösung färbt sich grün und wird zuletzt dick. Ein Gas entwickelt sich dabei nicht, und setzt man Wasser hinzu, so löst sich alles im Sieden auf. Beim Erkalten setzt sich dann ein grünes Pulver daraus ab, welches in kaltem Wasser

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 217.
2) Ann. de Ch. et de Phys. LXIV, 114.

unlöslich zu seyn scheint. Von Alkohol wird es aufgelöst, aber es kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Die Analyse davon gab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	59,1	60,2
Wasserstoff	5,3	5,2
Schwefel	3,6	3,5.

Sie vergleichen diese Resultate mit der Formel $C^{46}H^{24}NO^{16}S$ und betrachten das Product als ein Amid von dem Narkotin, welches sie *Sulfonarkotid* nennen. Die rationelle Formel dafür wird dann $C^{48}H^{22}O^{14} + NH^{2}\dot{\bar{S}}$. Hiernach hat dieser Körper sich dadurch gebildet, dass das schwefelsaure Narkotinammoniumoxyd 2 Atome Wasser verloren hat. — Das Sulfonarkotid löst sich nicht in Ammoniak aber dagegen in kaustischem Kali, woraus es jedoch durch Säuren mit grüner Farbe wieder niedergeschlagen wird. Salpetersäure bildet, wenn man sie im Sieden darauf einwirken lässt, Schwefelsäure und ausserdem einen gelb gefärbten Körper, der sich in Ammoniak auflöst.

Papaverin.

Merck[1]) hat in dem Rückstande, welcher bei der Bereitung des Morphins aus Opium erhalten wird, eine neue Base entdeckt, die er *Papaverin* nennt. Ueber die Bereitung und Reinigung derselben hat er jedoch noch nichts mitgetheilt. Das Papaverin krystallisirt sowohl aus Alkohol als auch aus Aether in Nadeln. In der Wärme ist es in Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich, als in der Kälte. Von kaltem Aether wird es nicht aufgelöst. Die Lösungen bläuen kaum das durch Säuren geröthete Lackmuspapier. Die Krystalle färben sich blau, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst.

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXVI, 125.

Mit Säuren bildet es in Wasser schwer lösliche Salze. Verdünnte Salzsäure löst das Papaverin leicht auf, aber auf Zusatz von mehr Säure scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, welcher sich zu Tropfen ansammelt, die eine ölartige Schicht bilden. Bleibt diese Schicht ruhig stehen, so nimmt sie allmälig eine krystallinische Textur an und zuletzt bildet sich ein Netzwerk von sehr grossen Krystallen. Die Krystallisation wird durch Wärme unterstützt. Papaverin-Chlorammonium krystallisirt in geraden rhombischen Prismen. Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich gegen die Base eben so, aber die Salze derselben bilden keine so grosse Krystalle. Das Platinchlorid-Doppelsalz ist ein in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol unlöslicher Niederschlag.

Das Papaverin soll nach der Formel $C^{40}H^{18}O^{8} + NH^{5}$ zusammengesetzt seyn. Sowohl Papaverin-Chlorammonium als auch die Verbindung desselben mit Platinchlorid scheinen untersucht worden zu seyn.

Strychnin, Reagens darauf.

In Folge der Einwürfe, welche Herzog und Otto in Betreff des vor mehreren Jahren [1]) mitgetheilten Reagens auf Strychnin gemacht haben, hat Marchand [2]) seine Versuche darüber wiederholt, um zu erfahren, in wie weit das von ihm angegebene Reagens zuverlässig ist. Marchand sucht nun darzulegen, dass noch kein Reagens auf diese Pflanzenbase angegeben worden wäre, welches mit derselben Sicherheit, wie das seinige, die Gegenwart derselben zu erkennen gebe.

Phosphorsaures Strychnin.

Anderson [3]) hat die Verbindungen der Phosphor-

---

1) Berzelius' Jahresb. 1845, S. 400.

2) Journ. de Pharm. XIII, 251.

3) Chem. Soc. Quaterly Journal I, 55.

säure mit Strychnin untersucht und gefunden, dass ein zweifach-phosphorsaures Salz, welches nach der Formel $\mathit{str}\dot{A}m^3a\dddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}^3a\dddot{\ddot{P}} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt ist, krystallisirt erhalten wird, wenn man eine Lösung von gewöhnlicher aPhosphorsäure in der Wärme so lange mit Strychnin versetzt, als sich dieses darin noch mit Leichtigkeit auflöst, und die Flüssigkeit dann der Krystallisation überlässt. Das Salz löst sich in seiner gleichen Gewichtsmenge Wasser, und es verliert das in der Formel angedeutete Krystallwasser, wenn man es bis zu + 126° erwärmt.

Digerirt man die Lösung dieses Salzes längere Zeit mit pulverförmigem Strychnin, so löst sich noch viel von diesem auf, und verdunstet man die so erhaltene Lösung, so schiesst daraus zuerst das an Strychnin reichere Salz an, während das leichter lösliche zweifach-saure Salz in der Mutterlauge bleibt. Das an Strychnin reichere Salz, welches ein halbsaures phosphorsaures Strychnin-Ammoniumoxydsalz ist, wird durch Umkrystallisiren rein erhalten, worauf es grosse rectanguläre Tafeln bildet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $2\mathit{str}\dot{A}m^3a\dddot{\ddot{P}} + \dot{H}^3a\dddot{\ddot{P}} + 54\dot{H}$, und das Krystallwasser kann durch Erwärmen ausgetrieben werden.

Strychnin-Rhodanammonium. Rhodan-Strychninammonium wird leicht in klaren und in Wasser schwer löslichen Nadeln erhalten, welche kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Dollfus[1]) hat es auf den Gehalt an Rhodan, Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt, und er hat dabei gezeigt, dass es nach der Formel $C^{44}H^{21}NO^4Am + C^2NS^2$, indem er darin fand:

---

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXV, 221.

	Gefunden	Berechnet
C^{46}	67,70	67,81
H^{25}	6,39	6,14,

und folglich ist $C^{44}H^{21}NO^{4} + NH^{3}$ die Formel für das Strychnin, wie sie zuerst von Gerhardt aufgestellt worden ist.

Strychnin-Chlorammonium mit Cyanquecksilber.

Brandis[1]) hat den krystallinischen Niederschlag analysirt, welcher nach dem Vermischen der warmen Lösungen von Strychnin-Chlorammonium und Cyanquecksilber beim Erkalten erhalten wird, und welcher farblose, perlmutterglänzende, rechtwinklige, vierseitige Tafeln bildet, zuweilen auch breite Prismen. Nach den Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Quecksilber hat es sich herausgestellt, dass dieser Körper von *str* AmCl + 4HgCy ausgemacht wird.

Strychnin-Cyanammonium mit Cyaneisen.

Brandis[2]) hat ferner die Verbindungen von Strychnin-Cyanammonium und den Cyanüren des Eisens untersucht. Werden in der Kälte gesättigte Lösungen von einem Strychninsalz und von Kaliumeisencyanür vermischt, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag; sind die Lösungen dagegen etwas verdünnt, so bekommt man rechtwinklige vierseitige Prismen von ½ bis 1 Zoll Länge. Diese Krystalle sind hellgelb, schwer löslich in Wasser, etwas mehr löslich in Alkohol, und sehr hygroscopisch. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium haben sie sich, zufolge der Bestimmungen ihres Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Eisen, nach der Formel 2*str*AmCy + FeCy + $8\dot{H}$ zusammengesetzt herausgestellt. Bei + 100° verlieren sie 6 Atome Wasser. Gegen die Salze von Eisen, Blei und Kupfer

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 268.

2) Das. S. 257.

verhält sich dieses Salz wie Kaliumeisencyanür. Durch siedendes Wasser wird es zersetzt, die Lösung nimmt eine dunklere gelbe Farbe an, und dann schiesst zuerst Strychnin daraus an und darauf die jetzt folgende Verbindung.

Setzt man Kaliumeisencyanid zu einem Strychninsalz, so kann man warme Lösungen anwenden, und man erhält dann schöne goldgelbe, glänzende Krystalle, welche in Betreff ihrer allgemeinen Form und ihrer Löslichkeit viele Aehnlichkeit mit dem eben erwähnten Salze habe. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium ist das so gebildete Salz nach der Formel 3*str*AmCy + FeCy^3 + 12Ḣ zusammengesetzt. Von dem Krystallwasser gehen 3 Atome weg, wenn man das Salz unter einer Luftpumpe über Schwefelsäure trocknet, aber 6 Atome bei + 100° und 8 Atome bei + 136°. Kocht man die Lösung dieses Salzes in Wasser längere Zeit, so wird es theilweise unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure zersetzt, während Eisenoxyd und Strychnin niederfallen. Durch Kochen von Berlinerblau mit Strychnin erhält man nicht die Verbindung mit Eisencyanür, sondern die mit Eisencyanid.

Vermischt man eine Lösung von Strychnin in Alkohol mit einer Lösung von Wasserstoffeisencyanür in Alkohol, so bildet sich ein Niederschlag, der sich aber so lange wieder auflöst, als noch Strychnin im Ueberschuss vorhanden ist. Fährt man dann mit dem Zusetzen der Lösung von Wasserstoffeisencyanür fort, bis die Mischung schwach sauer reagirt, so bekommt man einen weissen Niederschlag, welcher vollkommen unkrystallinisch ist, und welcher getrocknet werden kann, wiewohl nur in niedriger Temperatur. Er ist

fast unlöslich in Wasser und Alkohol, und er reagirt sehr sauer. Zufolge der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Eisen ist er nach der Formel (strAmCy + FeCy) + (HCy + FeCy) + 5Ḣ zusammengesetzt. Bei + 100° gehen 2 Atome Wasser daraus weg. In einer Temperatur über + 100° fängt er an sich zu zersetzen mit Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure. Durch Kali wird er in eine weisse unkrystallinische Masse verwandelt, die sich durch Alkohol zersetzt.

Strychnin mit Chlor und Brom.

Laurent[1]) hat angegeben, dass wenn man Chlorgas in eine warme Lösung von salpetersaurem Strychnin leitet, sich die Flüssigkeit rosenroth färbt und darauf ein harziger Körper niedergeschlagen wird. Nach dem Abfiltriren des Harzes enthält die Flüssigkeit einen durch die Einwirkung des Chlors gebildeten eigenthümlichen Körper, der alkalische Eigenschaften besitzt, und ausserdem einen neugebildeten fremden Körper. Setzt man verdünntes Ammoniak hinzu, so schlägt sich dieser fremde Körper zuerst nieder, und darauf scheidet sich durch mehr Ammoniak das neue Alkali, welches Laurent *Strychnin-chlorée* nennt, mit weisser Farbe nieder. Wird dieser Niederschlag in Schwefelsäure aufgelöst, so erhält man nach dem Verdunsten ein krystallinisches Salz, worin Laurent den Gehalt an Chlor, Schwefelsäure und Krystallwasser analytisch bestimmte, und nach den erhaltenen Resultaten stellt er die Zusammensetzung desselben mit der Formel $C^{44}H^{20}ClNO^4$ÅmS̈ + 7Ḣ auf. Diese Formel stimmt also mit der für das krystallisirende schwefelsaure Strychnin-Ammoniumoxyd

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 312.

auf die Weise überein, dass, 1 Aequivalent Wasserstoff darin durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt worden ist.

Ein analoges Product, welches Laurent *Strychnine bromée* nennt, wird erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von salzsaurem Strychnin mit Brom behandelt.

Phosphorsaures Brucin.

Wird gewöhnliche aPhosphorsäure mit Brucin behandelt, so löst sich dieses mit Leichtigkeit darin auf, und nach dem Verdunsten der Lösung schiesst ein Salz daraus an, welches kurze etwas gelb gefärbte Prismen bildet. Die Krystalle enthalten viel Krystallwasser, welches in der Luft unter Effloresciren daraus weggeht. Das Salz schmilzt bei + 100°. Nach dem Trocknen zuerst über Schwefelsäure und nachher bei + 100°, hat Anderson[1]) gefunden, dass es nach der Formel $2bru\dot{A}m^{3}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}^{3}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Digerirt man saures phosphorsaures Natron mit Brucin, so bekommt man nach dem Verdunsten der Lösung ein Salz in undurchsichtigen Prismen, deren Zusammensetzung sich der Formel $bru\dot{A}m^{3}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{N}a^{3}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}^{3}a\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ nähern soll.

Brucin-Rhodanammonium.

Dollfus[2]) hat Brucin-Rhodanammonium in klaren Krystallen erhalten. Er hat es analysirt, indem er darin den Gehalt an Rhodan, Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmte, wobei es sich herausstellte, dass es wasserfrei ist. Er fand darin:

	Gefunden	Berechnet
C^{48}	63,23	63,57
H^{27}	6,13	5,97

1) Chem. Soc. Quat. Journal, I, 57.

2) Ann. der Chemie und Pharm. LXV, 219.

$= C^{48}H^{23}NO^{8}Am + C^{2}NS^{2}$. Diese Analyse bestätigt die Formel $C^{48}H^{23}NO^{8}NH^{3}$, welche man aus Regnault's Analyse für das Brucin ableitete, die aber nicht mit den Angaben anderer Chemiker übereinstimmte. Entschieden kann sie jedoch noch nicht angesehen werden.

Brucin-Cyanammonium mit Cyaneisen.

Brucin-Ammonium-Eisencyanür wird nach Brandis [1]) auf dieselbe Weise bereitet, wie die analoge und vorhin angeführte Strychnin-Verbindung. Es krystallisirt in Nadeln, und ist nach dem Trocknen über Chlorcalcium nach der Formel *2bru*AmCy + FeCy + $2\dot{H}$ zusammengesetzt. Kocht man die Lösung desselben in Wasser, so bildet sich zwar sogleich ein blauer Niederschlag, aber es entsteht dabei keine Cyanid-Verbindung.

Brucin-Ammonium-Eisencyanid wird eben so, wie die analoge Strychnin-Verbindung bereitet, und es besitzt auch ebenfalls eine dunkelgelbe Farbe. Es wird weniger leicht wie die Cyanür-Verbindung zersetzt.

Eine weisse krystallinische saure Verbindung von Brucin wird auf dieselbe Weise erhalten, wie die von Strychnin, wenn man nämlich Wasserstoffeisencyanür im Ueberschuss zu einer Lösung von Brucin in Alkohol setzt.

Einwirkung der Salpetersäure auf Brucin.

Seit einigen Jahren hat zwischen Gerhardt und Laurent einerseits und Liebig anderseits über die Erforschung und Erklärung der Phänomene, welche sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin darbieten, eine Discussion stattgefunden. Die ersteren haben angegeben, dass sich dabei salpetrigsaures Aethyloxyd entwickele, was dann von Liebig

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 266.

in Abrede gestellt wurde. So einfach die Frage durch Thatsachen zu entscheiden gewesen wäre, so hat doch der hohe Preis des Brucins ein Hinderniss veranlasst, um die Versuche in einem hinreichend grossen Maasstabe anstellen zu können, wodurch es nur möglich wird, die Producte, welche während der Operation gasförmig weggehen, in einer hinreichenden Quantität zu condensiren und darauf zu reinigen. In Folge dessen ist der Streit darüber in einer Weise geführt worden, wie man ihn in der Wissenschaft nicht wünschen kann. In dem verflossenen Jahre hat Laurent [1]) gewisse Zahlenwerthe aus seinen Versuchen bekannt gemacht, und er hat bei der Analyse der Flüssigkeit, welche durch Behandlung des Brucins mit Salpetersäure gebildet und gasförmig entwickelt wird und welche aus dem Gase durch eine Kältemischung condensirt wurde, darin 29 Procent Kohlenstoff und 6,1 Proc. Wasserstoff gefunden, während sie, wenn sie der Formel $C^4H^5O + \ddot{N}$ entsprechen soll, 32 Proc. Kohlenstoff und 6,1 Proc. Wasserstoff enthalten müsste. In Rücksicht auf den Verlust, welcher davon herrührt, dass sich ein Theil der sehr flüchtigen und nahe bei + 10° siedenden Flüssigkeit bei der Verbrennungs-Analyse unverbrannt weggeht, räumt er doch dieser Bestimmung ein völliges Stimmrecht ein, weil die relative Quantität zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss steht welches das salpetrigsaure Aethyloxyd characterisirt. Als er darauf den nach beendigter Operation übrigbleibenden orangegelben Körper, welcher *Kakothelin* genannt worden ist, analysirte so erhielt er folgende Resultate:

Kakothelin.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 463. XXIV, 314.

keit mit Ammoniak ausgefällt. Der Niederschlag wird nun in schwachem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit schwachem siedendem Spiritus so wie auch mit siedendem Wasser vermischt, wodurch ein Niederschlag entsteht, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Dieser Niederschlag bildet kleine, schwach gefärbte Krystallnadeln, welche Laurent *Brucine bromée* nennt. Nach der damit ausgeführten Analyse auf den Gehalt an Brom glaubt er, dass sie der Formel $C^{48}H^{25}BrN^{2}O^{8}$ entsprechen und daher ein Brucin sind, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Brom ausgewechselt worden ist. Dieses Brombrucin färbt sich nicht roth durch Salpetersäure.

Dithionigsaures Chinin.

Wetherill[1]) hat das dithionigsaure Chinin untersucht, welches nach Winckler's Angabe erhalten wird, wenn man dithionigsaures Natron zu einer Lösung von Chinin-Chlorammonium setzt, wobei es einen flockigen Niederschlag bildet, der schwerlöslich in Alkohol ist, und welcher nach dem Waschen und neuem Auflösen in warmem Alkohol beim Erkalten in schönen Nadeln krystallisirt, die bei + 100° ihr Krystallwasser verlieren. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefundenes Mittel-Resultat	Berechnet
C^{38}	61,35	61,79
H^{25}	6,72	6,77
N^{2}	8,30	7,59
O^{7}	15,13	15,18
S^{2}	8,50	8,67.

Die daraus abgeleitete Formel für das Chinin = $C^{19}H^{12}NO^{2}$ unterscheidet sich nur durch 1 Doppel-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 150.

atom Wasserstoff von der, welche Laurent (s. den vorigen Jahresbericht, S. 284) aufgestellt hat. Es scheint jedoch, dass das hier analysirte Salz ein basisches ist, und dass, wenn wir das Chinin mit $C^{19}H^{9}O^{3}Ak = quAk$ ausdrücken, die Formel dafür $qu\dot{A}m\ddot{S} + quAk$ wird.

Phosphorsaures Chinin.

Anderson[1]) hat Chinin in warmer Phosphorsäure aufgelöst und aus der Lösung beim Erkalten das phosphorsaure Salz in Nadeln krystallisirt erhalten. Dieses Salz, welches in Folge der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, nachdem es bei + 100° getrocknet worden war, so zusammengesetzt gefunden wurde, dass es der Formel $qu\dot{A}m^{3}a\ddot{\bar{P}}$ entspricht, ist für das Atomgewicht des Chinins sehr aufklärend. In Betreff desselben sind wir nämlich unsicher geblieben, ob es zu $C^{19}H^{11}NO^{2}$ oder zu $C^{38}H^{22}N^{2}O^{4}$ (die ältere Annahme, dass es 20 und 40 Atome Kohlenstoff enthalte, ist gewiss fehlerhaft) angenommen werden müsse. Aber der Gehalt an Kohlenstoff, welchen Anderson in diesem Salz gefunden hat = 61,85 Procent entspricht fast völlig 57 Atomen (= 3 × 19), welche mit 1 Atom Phosphorsäure in die Verbindung eintreten. Was den Gehalt an Wasserstoff in dem Alkali anbetrifft, so kann natürlicher Weise die Analyse des phosphorsauren Salzes darüber keine sichere Aufklärung geben, so dass demnach noch darin eine Unsicherheit übrig geblieben ist, ob das Chinin als nach der Formel $C^{19}H^{12}NO^{2}$ oder nach $C^{19}H^{11}NO^{2}$ zusammengesetzt betrachtet werden muss.

Das krystallisirte neutrale phosphorsaure Chinin-Ammoniumoxyd enthält ausserdem 6 Atome Wasser

---

1) Chem. Soc. Quaterly Journal, I, 58.

welche weggehen, wenn man es bis zu + 100° erhitzt. Einmal bekam Anderson ein Salz, welches 12 Atome Krystallwasser enthielt. — Winckler[1]) scheint ein Salz mit 3 Atomen Wasser erhalten zu haben.

Chinin - Rhodanammonium.

Dollfus[2]) giebt an, dass er bei den Versuchen zur Darstellung von Chinin-Rhodanammonium kein reines Salz hätte bekommen können, weil dabei zwei Salze, ein gelbes harzähnliches und ein anderes weisses gebildet wurden, welche zusammen krystallisiren und nicht getrennt werden können.

Chinin - Cyanammonium mit Eisencyanür.

Dollfus[3]) hat das Doppelsalz von Chinin-Cyanammonium und Eisencyanür analysirt und dasselbe nach der Formel *qu*AmCy + FeCy + 2Ḣ zusammengesetzt gefunden.

Vermischt man eine concentrirte Lösung von Chinin-Chlorammonium mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Kaliumeisencyanid, so erhält man einen goldgelben krystallinischen Niederschlag, welcher bei + 100° nichts an Gewicht verliert.

Cinchonin-Chlorammonium.

Laurent[4]) hat bei der Krystallisation von Cinchonin-Chlorammonium aus einer Lösung desselben in Alkohol das Salz in Gestalt von Tafeln mit rhombischer Basis und abgestumpften Ecken erhalten. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser auf, aber weniger leicht in Alkohol, und es reagirt sauer auf Lackmuspapier. Bei der Analyse hat er es zusammengesetzt gefunden aus:

---

1) Buchn. Repert. XLIX, 23.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 215.
3) das. p. 227.
4) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 303.

	Gefunden	Berechnet
C^{19}	62,00	62,14
H^{12}	6,66	6,52
N	—	7,63
Cl	19,36	19,30
O	—	4,36,

was der Formel $C^{19}H^8O + NH^4Cl = cinAmCl$ entspricht.

Cinchonin-Rhodanammonium.

Dollfus[1]) hat Cinchonin-Rhodanammonium bereitet und er giebt an, dass es in klaren glänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist basisch und nach der Formel *cin*AmR + *cin*Ak zusammengesetzt (worin C^2NS^2 durch das R ausgedrückt wird).

Cinchonin-Cyanammonium mit Cyaneisen.

Cinchonin-Chlorammonium giebt mit Wasserstoffeisencyanür einen krystallinischen Niederschlag, zusammengesetzt nach der Formel *cin*AmCy + FeCy + 2Ḣ.

Vermischt man eine Lösung von Wasserstoffeisencyanid mit einer Lösung von Cinchonin-Chlorammonium, so bekommt man einen citronengelben krystallinischen Niederschlag, welcher bei + 100° nichts an Gewicht verliert, und welcher von einer Verbindung des Cinchonin-Ammonium-Eisencyanids mit Wasserstoffeisencyanid ausgemacht wird, entsprechend der Formel 2(3*cin*AmCy + $FeCy^3$) + (HCy + $FeCy^3$) + 12Ḣ.

Dollfus, welcher das Atomgewicht des Cinchonins doppelt so gross wie ich annimmt, und welcher es daher mit $C^{38}H^{22}N^2O^2 = C^{38}H^{19}NO^2 + NH^3$ repräsentirt, giebt natürlicher Weise diesem entsprechende andere Formeln für die angeführten Verbindungen.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 222. 224.

Cinchonin mit Chlor und Brom.

Laurent[1]) hat Chlor in eine concentrirte Lösung von Cinchonin-Chlorammonium eingeleitet, und er hat dabei Resultate erhalten, welche in theoretischer Beziehung vieles Interesse darbieten. Es bildet sich dabei ein krystallinischer Niederschlag, welchen Laurent *Bichlorhydrate de Cinchonine bichlorée* nennt, und welcher, wenn er wieder in siedendem Wasser aufgelöst, umkrystallisirt und dann in Wasser aufgelöst wurde, eine Lösung gab, worin Ammoniak einen flockigen Niederschlag hervorbrachte, der nach dem Reinigen durch Umkrystallisirung mit Alkohol sowohl in Betreff seiner Eigenschaften als auch in Rücksicht auf den darin gefundenen Gehalt an Chlor = 18,9 Proc. (berechnet = 19,5 Procent) von einer neuen Basis ausgemacht wird = $C^{19}H^{7}ClO + NH^{3}$, d. h., von einem Cinchonin, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden ist. Bei der Analyse des vorhin angeführten Bichlorhydrate de Cinchonine bichlorée hat er folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{19}	51,81	52,25
H^{11}	5,18	5,05
Cl	16,40	16,28
N	—	—
O	—	—

Diesem nach würde man wohl einigen Zweifel über die Basicität der Base hegen können, weil das Salz, welches durch Verbindung derselben mit Chlorwasserstoffsäure gebildet werden müsste, nach der Formel $C^{19}H^{7}ClO + NH^{4}Cl$ zusammengesetzt seyn würde. Ist jedoch Laurent's Analyse richtig, so

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 302.

müssen die Elemente in seiner Formel mit 2 multiplicirt werden, worauf es sich zeigt, dass die rationelle Erklärung ($C^{19}H^7ClO$ + NH^4Cl) + ($C^{19}H^8O$ + NH^3) = *cin*AmCl + *cincl*Ak[1]) werden muss, d. h. die Chlorammonium-Verbindung von einem durch Chlor metamorphosirten Cinchonin mit reinem Cinchonin, oder mit anderen Worten, ein basisches Salz welches (wenn man das metamorphosirte Cinchonin mit Chlorcinchonin ausdrückt) Cinchonin - basisches Chlorcinchonin-Chlorammonium genannt werden muss. Natürlicherweise bleibt die Formel *cin*AmCl + *cincl*Ak doch eben so richtig und vielleicht noch richtiger, wie die andere, in welchem Fall die Verbindung ein chlorcinchoninbasisches Cinchonin - Chlorammonium wäre.

Dass diese Erklärungsweise die richtige ist, und dass eine Base von der Zusammensetzungsweise $C^{19}H^7ClO$ + NH^3 = *cincl*Ak existirt, folgt auch aus der Zusammensetzung des blassgelben Niederschlags, welcher erhalten wird, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung von *cincl*AmCl + *cin*Ak setzt, indem er nach einer Bestimmung des Gehalts an Platin und an bei + 180° daraus weggehendem Wasser (gefunden wurden nämlich 25,0 Pt und 2,4 $\dot{H}$, während die Rechnung 24,84 Pt und 2,27 $\dot{H}$ giebt) von *cincl*AmCl + $PtCl^2$ + $\dot{H}$ ausgemacht wird.

Chlorcinchonin - Bromammonium wird erhalten,

---

1) Im Folgenden will ich der Kürze wegen das durch Chlor theilweise melamorphosirte Cinchonin mit *cincl*Ak bezeichnen. Die Metamorphose betrifft, wie wir sehen, nur den Paarling von dem mit Ammoniak verbundenen Antheile. Das durch Brom umgesetzte Cinchonin will ich mit *cinbr*Ak bezeichnen.

wenn man Chlorcinchonin-Ammoniak, $C^{19}H^{7}ClO$ + NH^{5} mit Bromwasserstoffsäure behandelt. Das gebildete Salz krystallisirt in derselben Form, wie das Cinchonin-Chlorammonium, und wird nach einer Bestimmung des Gehalts an Brom darin, welcher = 30,2 Procent gefunden wurde, während die Rechnung 30,4 giebt, mit der Formel *cin*$_{cl}$AmBr ausgedrückt.

Behandelt man Cinchonin-Chlorammonium, *cin*AmCl, mit Brom, so scheidet sich in kurzer Zeit ein Körper ab, welcher nach dem Auswaschen mit kalten Alkohol, um einen Ueberschuss an Brom daraus wegzunehmen, von 2 Verbindungen ausgemacht wird, nämlich A: Die Brom- (und Chlor-) Verbindung von Bromcinchonin-Ammonium mit der Brom- (und Chlor-)Verbindung von Cinchonin-Ammonium zu gleichen Aequivalenten (Laurent's Bibromhydrate oder Bichlorhydrate de Cinchonine bromée) und B: Die Brom- (und Chlor-) Verbindungen (nämlich 3 Atome von der Verbindung des Bromcinchonin-Ammoniums mit 1 Atom von der Brom- (und Chlor-) Verbindung) des Cinchonins-Ammoniums (Laurent's Bibromhydrate oder Bichlorhydrate de Cinchonine ¾ bromée). Die Salze, welche in dem Verbindungs-Verhältnisse A enthalten, sind in siedendem Alkohol löslich, während diejenigen, welche in dem Verbindungs-Verhältnisse B vorkommen, sich darin fast nicht auflösen. Man zieht daher das Ungelöste mit siedendem Alkohol aus und fällt mit Ammoniak, wodurch man einen Niederschlag bekommt, welcher von *cin*Ak + *cin*$_{br}$Ak ausgemacht wird (gefunden wurden darin 59,3 Kohlenstoff und 5,6 Wasserstoff, während die Rechnung C = 61,3 und H = 5,6 giebt), und welcher beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure ein Salz giebt, zusammengesetzt nach der Formel *cin*$_{br}$AmCl + *cin*AmCl (gefunden

wurden darin 15,4 Chlor, während die Rechnung 15,9 verlangt), und dieses Salz bildet mit Platinchlorid eine Verbindung, welche nach der Formel (cin_{br}AmCl + $PtCl^2$) + (cinAmCl + $PtCl^2$) zusammengesetzt ist (gefunden wurden darin 24,2 Procent Platin, während die Rechnung 24,5 Proc. fordert).

Was bei dem Auskochen mit Alkohol unaufgelöst bleibt, wird mit siedendem Wasser behandelt und die Lösung in diesem mit Ammoniak ausgefällt. Es bildet sich dadurch ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen, Trocknen und Auflösen in siedendem Alkohol beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. Es schmeckt schwach bitter, bläut Reactionspapier und ist nach der Formel 3cin_{br}Ak + cinAk zusammengesetzt (gefunden wurden darin 55,45 Proc. Kohlenstoff, 5,18 Proc. Wasserstoff und 28,30 Proc. Brom, während die Rechnung 55,3 Proc. Kohlenstoff, 5,0 Proc. Wasserstoff und 29,1 Proc. Brom giebt).

Setzt man Chlorwasserstoffsäure zu einer Lösung von 3cin_{br}Ak + cinAk in siedendem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten ein Salz in rhombischen Tafeln ab, welches nach der Formel 3cin_{br}AmCl + cinAmCl zusammengesetzt ist (gefunden wurden darin 14,5 Procent Chlor, während die Rechnung 14,6 Procent fordert), und welches mit Platinchlorid eine Verbindung bildet, welche der Formel (3cin_{br}AmCl + $PtCl^2$) + (cinAmCl + $PtCl^2$) + 4$\dot{H}$ entspricht (gefunden wurden darin 23,0 Proc. Platin, während die Formel 23,4 Proc. verlangt). Laurent hat für diese Salze die folgenden Formeln gegeben: $C^{19}H^{4\frac{1}{2}}Br^{\frac{3}{4}}N^2O$ + 2HCl und $C^{19}H^{4\frac{1}{2}}Br^{\frac{3}{4}}N^2O$ + 2HCl + $PtCl^4$ + $\dot{H}$, worin die Anzahl der Atome mit 4 multiplicirt wer-

den muss, um sie dann in andere Formen zu verwandeln, wenn sie eine rationelle Bedeutung bekommen sollen.

Laurent führt zuletzt an, dass wenn man Cinchonin-Chlorammonium mit Brom behandelt und das dadurch gebildete Product mit siedendem Alkohol auszieht, um zunächst den darin leichter löslichen Theil aufzulösen, sich bei einer neuen Behandlung mit siedendem Alkohol ein Salz auflöst, welches, wenn man es mit Ammoniak ausfällt und den Niederschlag wieder in siedendem Alkohol auflöst, mit Salzsäure ein Salz giebt, welches beim Verdunsten der Lösung in kleinen rhombischen Tafeln anschiesst. Diese Bereitung ist zwar nicht völlig deutlich; aber da er in Folge einer Analyse, bei welcher er 43,6 Proc. Kohlenstoff und 4,47 Proc. Wasserstoff fand (die Rechnung giebt 43,0 Proc. Kohlenstoff und 4,25 Proc. Wasserstoff), zu der Formel $C^{58}H^{45}Br^{5}Cl^{2}N^{4}O^{2}$ gekommen ist, welche mit 2 multiplicirt die rationelle Formel $2cin_{br}AmCl + cin_{br}AmBr + cinAmBr$ giebt, so glaube ich, dass dieses Salz als ein selbstständiges angenommen werden muss, wiewohl noch eine Unsicherheit in Betreff der Art gefunden werden könnte, nach welcher die Verbindung zu betrachten ist, indem die relativen Atome auch eben so gut mit der Formel $2cin_{br}AmBr + cin_{br}AmCl + cinAmCl$ ausgedrückt werden können.

Nach den hier jetzt gemachten Mittheilungen scheint es schwieriger zu seyn, den mit dem Ammoniak gepaarten Theil in Cinchonin durch Brom zu zerstören oder richtiger partiell umzusetzen, wie dieses bei Anwendung von Chlor der Fall ist. Es folgt ferner daraus, dass die Bromcinchoninsalze mit den gewöhnlichen Cinchoninsalzen Verbindungen eingehen

und damit Doppelsalze bilden können, worin die ersteren zu ein oder mehreren Atomen gegen die letzteren enthalten sind. Es wäre allerdings von Interesse gewesen, wenn die Untersuchung auch auf das genauere Studium einiger Sauerstoffsalze ausgedehnt worden wäre, und wenn die Producte erforscht worden wären, die sich bilden, wenn man die Einwirkung des Chlors und Broms noch weiter fortsetzt, indem das Studium der Natur von den Paarlingen in den organischen Basen von sehr grosser Wichtigkeit geworden ist, nachdem wir jetzt mit Sicherheit sagen können, dass wir die Ueberzeugung gewonnen haben, dass Ammoniak ein Glied ist, wovon sie ausgemacht werden.

Chinidin.

Winckler[1]) hat einige Versuche mit dem von ihm als neu[2]) betrachteten Alkali, dem Chinidin, angestellt, welches in gewissen Chinarinden enthalten seyn soll. Er stellte es durch Reinigung einer grösseren Portion von rohem Chinidin dar, welches er aus der Chinin-Fabrik von Zimmer erhalten hatte. Er behandelte dieses mit Aether, welcher Chinin und einen harzigen Körper auszog. Dann löste er den Rückstand in Alkohol auf, behandelte die Lösung mit Thierkohle und verdunstete die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation, wobei es noch etwas gefärbt anschoss. Durch Auflösen in Schwefelsäure, Fällen der Lösung mit kohlensaurem Natron und Umkrystallisiren des dadurch abgeschiedenen Chinidins mit Alkohol wurde es weiter gereinigt.

Das Chinidin krystallisirt in grossen, glänzenden, vierseitigen Prismen; aber die Krystalle, welche beim

---

1) Buchn. Repert. XLIX, 1.

2) S. den vorigen Jahresbericht, S. 287.

raschen Anschiessen erhalten werden, erscheinen unter einem Mikroscope als rhombische Tafeln. Es schmilzt beim Erhitzen und kann theilweise sublimirt erhalten werden. Gegen Wasser und Alkohol verhält es sich ähnlich wie Chinin, aber von Aether wird es weit weniger aufgelöst, indem 100 Theile Aether nicht mehr als 0,692 Th. Chinidin auflösen. Beim Erhitzen bis zu + 100° verliert es nichts an Gewicht. Das Chlorplatindoppelsalz und das schwefelsaure Salz haben dieselbe Zusammensetzung, wie die entsprechenden Chininsalze, wiewohl das letztere etwas mehr Krystallwasser zu enthalten scheint, was jedoch von geringen Verschiedenheiten der Verhältnisse abhängen kann, unter welchen die Krystallisation stattfand. Das phosphorsaure Salz war in Betreff der relativen Quantität zwischen Base und Säure mit dem Chininsalze übereinstimmend, aber es enthielt 12 Atome Wasser. Inzwischen haben wir oben gesehen, wie Anderson einmal ein solches Salz auch von Chinin erhalten hat. Das hauptsächlichste Factum, welches für die Selbstständigkeit dieser Base spricht, scheint in seiner geringeren Löslichkeit in Aether zu bestehen, als das Chinin besitzt, so wie auch darin, dass Chinin nicht mit derselben Krystallform wasserfrei erhalten werden kann, wie das Chinidin.

Pseudochinin. Mengarduque[1]) hat in dem Extract einer dem Ursprung nach unbekannten Chinarinde, worin weder die gewöhnlichen Chinabasen noch das von Manzini entdeckte Chinovatin (= Aricin?) enthalten waren, ein neues Alkali gefunden, welches er *Pseudochinin* nennt. Diese Base wird durch ihre starken basischen Eigenschaften charakterisirt, so dass sie selbst Am-

---

1) Compt. rend. XXVII, 221.

moniak aus seinen Salzen austreibt. In Wasser und in Aether ist sie unauflöslich, aber von Alkohol, besonders in der Wärme wird sie mit Leichtigkeit aufgelöst, und sie schiesst dann daraus in unregelmässigen Prismen an. Sie löst sich in Chlorwasser auf und versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak, so nimmt die Lösung eine rothe Farbe an, während Chinin, wenn man es auf dieselbe Weise behandelt, eine grüne Flüssigkeit bildet. Das schwefelsaure Salz, welches in deutlichen Krystallen anschiesst, die platte an den Enden zugespitzte Prismen sind, reagirt auf Lackmuspapier vollkommen neutral und schmeckt wenig bitter. Das salzsaure Salz kann nicht krystallisirt erhalten werden. Er hat dieses Pseudochinin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76,6	76,7
Wasserstoff	8,1	8,2
Stickstoff	10,2	10,4
Sauerstoff	5,2	4,7

Nitroharmalidin.

Fritzsche[1]) hat seine Untersuchungen über die Metamorphosen fortgesetzt, welchen das Harmalin fähig ist. Dieses Mal betreffen sie den Körper, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harmalin erhalten wird. Er hätte schon früher gezeigt, dass sich dabei ein eigenthümlicher Körper bildet, welchen er Chrysoharmin genannt hatte, welchen Namen er aber jetzt in Folge der vollkommener erforschten basischen Eigenschaften und seiner Bildung aus Harmin, welche auf die Weise vor sich geht, dass sich eine Oxydationsstufe des Stickstoffs mit dem Harma-

1) Journ. für pract. Chem. XLIV, 379.

lin vereinigt, während aus diesem Wasserstoff verdrängt wird, in *Nitroharmalidin* verändert.

Das Nitroharmalidin wird zwar durch die directe Einwirkung der Salpetersäure auf Harmalin gebildet, aber da nach beendigter Operation noch unzerstörtes Harmalin und auch Harmin in dem gebildeten Product enthalten ist, so empfiehlt er dasselbe auf folgende Weise darzustellen: 1 Theil Harmalin wird mit 6—8 Theilen 80procentigem Alkohol übergossen, darauf 2 Theile concentrirter Schwefelsäure und, wenn sich alles aufgelöst hat, noch 2 Theile Salpetersäure hinzugesetzt. Das Gemisch wird im Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit kühlt man so rasch wie möglich ab, wobei sich das Nitroharmalidin in Gestalt eines sauren Salzes als hellgelbes Krystallpulver abscheidet. Man sammelt es auf einem Filtrum, entfernt die dunkelbraune Mutterlauge davon durch Waschen mit Alkohol, der mit ein wenig Schwefelsäure versetzt worden ist, löst es vom Filtrum mit lauwarmem Wasser und fällt es aus der Lösung mit einem Alkali, welches im Anfange kalt und tropfenweise zugesetzt werden muss, bis sich ein geringer Niederschlag gebildet hat, den man abfiltrirt. Die nun goldgelbe und bis zu + 40 bis + 50° erwärmte Flüssigkeit, welche mit einigen Tropfen Säure sauer gemacht worden ist, weil sich die Base in der dann alkalischen Flüssigkeit leicht verändert mit Bildung eines dunkel gefärbten Körpers, wird auf einmal mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, wodurch sich das Nitroharmalidin als ein krystallinisches orangegelbes Pulver abscheidet.

Ist das Nitroharmalidin mit Harmalin oder Harmin verunreinigt, so kann es davon gereinigt werden, wenn man es in einem mit schwefliger Säure sehr stark gesät-

tigten Wasser auflöst, was vollständig stattfindet. Aber nach einiger Zeit scheidet sich saures schwefligsaures Nitroharmalidin ziemlich vollständig ab, während die anderen Alkaloide in der Lösung zurückbleiben. Der entstandene Niederschlag wird dann in warmem Wasser aufgelöst, die Lösung durch Filtriren von einem braunen Körper befreit und durch Ammoniak im Ueberschuss ausgefällt.

Unter einem Mikroscope zeigt sich das so bereitete Nitroharmalidin aus prismatischen Krystallen bestehend. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber löslicher in siedendem Wasser, woraus es dann in etwas grösseren Krystallen wieder anschiesst. Von Alkohol wird es, besonders in der Wärme leichter aufgelöst, als Harmalin und Harmin, und es schiesst daraus mit dunkel orangegelber Farbe an. In Aether löst es sich wenig aber der Aether fällt es nicht aus einer Lösung in Alkohol. Von ätherischen Oelen wird es in der Wärme in Menge aufgelöst und beim Erkalten scheidet es sich wieder daraus ab. Die Salze davon sind gelb. Fritzsche fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{27}	60,37	61,84	61,02	61,45	61,19	61,172
H^{15}	5,01	5,22	5,19	5,14	5,14	4,893
N^{3}	14,61	14,95	16,24	—	15,27	15,839
O^{6}	—	—	—	—	—	18,096.

Nach diesen Resultaten ist die rationelle Zusammensetzung, wie wir aus den Salzen erfahren werden, $= C^{27}H^{10}N^{2}O^{6} + NH^{3} =$ *nihld*Ak. Ob aber der Paarling darin selbst als der Formel $C^{27}H^{10}NO^{3} + \ddot{N}$ entsprechend angesehen werden muss oder nicht, dürfte noch nicht entschieden werden können.

Nitroharmalidin - Chlorammonium, nihld Am Cl,

schiesst beim Erkalten in prismatischen Krystallen an, wenn man die Base in Alkohol auflöst und die warme Lösung mit Salzsäure im grossen Ueberschuss versetzt, oder wenn man eine Lösung von dem essigsauren Salze mit überschüssiger Salzsäure vermischt. Die Analyse davon gab folgende Resultate:

	Mittel	Berechnet
*nihld*Ak	87,11	87,915
HCl	12,14	12,085

Nitroharmalidin-Platinchlorid, *nihld*AmCl + $PtCl^2$, fällt hellgelb, flockig und unkrystallinisch nieder, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung von Nitroharmalidin-Chlorammonium setzt. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit dunkler und nimmt eine sternförmig krystallinische Textur an. Bei der Analyse wurden darin nach einem Mittel der Resultate gefunden: 34,21 Proc. Kohlenstoff, 3,08 Proc. Wasserstoff und 21,09 Proc. Platin, während die Rechnung 34,435 Proc. Kohlenstoff, 2,966 Proc. Wasserstoff und 20,918 Platin giebt.

Mit Quecksilberchlorid bildet es ein analoges Doppelsalz, welches sich zuerst unkrystallinisch abscheidet, aber nachher Krystalltextur annimmt. Aus einer warmen Lösung setzt es sich in grösseren nadelförmigen Krystallen ab.

Die Verbindungen des Jods und Broms mit Nitroharmalidin-Ammonium scheiden sich in krystallinischer Form ab, wenn man ein alkalisches Jodür oder Bromür zu essigsaurem Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd setzt.

Nitroharmalidin-Cyanammonium scheint nicht für sich zu existiren, weil die Base, wenn man sie mit Cyanwasserstoffsäure behandelt, mit dieser eine analoge Verbindung einzugehen scheint, wie die, welche

bereits unter dem Namen Hydrocyanharmalin bekannt ist. Dagegen scheint es in Verbindung mit Eisencyanür und Eisencyanid zu existiren, denn wenn man Kaliumeisencyanür zu einem Nitroharmalidinsalz setzt, so bildet sich nach einiger Zeit ein hellbrauner, nadelförmiger Niederschlag, und durch Kaliumeisencyanid scheidet sich zuerst ein ölähnlicher Niederschlag ab, welcher aber bald nachher Krystallform annimmt und in ein gelbes Krystallpulver übergeht.

Nitroharmalidin-Rhodanammonium schlägt sich mit hellgelber Farbe nieder und ist schwer auflöslich.

Schwefelsaures Nitroharmalidin - Ammoniumoxyd. Das *neutrale Salz* fällt krystallinisch nieder und es ist leicht löslich, weshalb man es nur schwierig rein bekommen kann. Das *saure Salz* dagegen, welches der Formel $nihld\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ entspricht, indem die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet
1 Atom *nihld*Ak	72,77	72,998
2 Atome $\dddot{S}$	21,98	22,049
2 — $\dot{H}$	—	4,953,

wird erhalten, wenn man die Base in mit vieler Schwefelsäure sauer gemachtem Alkohol auflöst, worauf es beim Erkalten daraus anschiesst, oder wenn man die Base mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure behandelt und die braunrothe Lösung in kaltes Wasser tropft, wobei es krystallinisch niederfällt.

Schwefligsaures Nitroharmalidin - Ammoniumoxyd ist schwer löslich, besonders in Wasser, welches schweflige Säure enthält.

Salpetersaures Nitroharmalidin - Ammoniumoxyd setzt sich krystallinisch ab, wenn man die Base in warmer verdünnter Salpetersäure auflöst. Insbeson-

dere schwer löslich ist: es in Wasser, welches viele Salpetersäure enthält.

Kohlensaures Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd kann nicht in fester Form erhalten werden; es scheint jedoch zu existiren, aber in Auflösung, weil sich die Base in Kohlensäure-haltigem Wasser auflöst.

Oxalsaures Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd ist leicht löslich und schlägt sich daher auch nicht nieder, wenn man Oxalsäure im Ueberschuss zu der Lösung desselben setzt. Beim Verdunsten der Lösung wird es krystallinisch erhalten.

Essigsaures Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd ist ebenfalls leicht löslich und kann krystallisirt erhalten werden.

Saures chromsaures Nitroharmalidin-Ammoniumoxyd scheidet sich ab, gleichwie das entsprechende Harmalinsalz, anfangs in Gestalt von ölartigen Tropfen, die allmälig eine krystallinische Textur annehmen. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, aber in warmem löst es sich leichter auf. Gleichwie die entsprechenden Salze von Harmalin und von Harmin, wird auch dieses Salz beim Erhitzen zersetzt, aber gewaltsamer, und es bildet sich dabei ein basischer Körper, welcher jedoch noch nicht genauer studirt worden ist.

Anilin-Platin-Verbindungen.

Raewsky[1]) hat im Allgemeinen angegeben, dass Anilin mit Platin analoge Verbindungen bilden kann, wie die, welche von Ammoniak beobachtet worden sind. Er hat demnach hervorgebracht: 1. Platinchlorür-Anilinammoniak = $C^{12}H^{4}AkPtCl$, welches eine violette Farbe besitzt und, übereinstimmend mit dem ungepaarten Magnus'schen Platinchlorür-Ammoniak,

1) Compt. rend. XXVI, 424.

mehrere isomerische Modificationen zu haben scheint. 2. Die Verbindung = $C^{12}H^{4}AdPt + C^{12}H^{4}AmCl$, welche ein rossfarbiges Salz ist, entsprechend der Chlorverbindung von Reiset's Base. 3. Anilin-Ammonium-Platinchlorür = $C^{12}H^{4}AmCl + PtCl$, welches krystallinisch und granatfarbig ist.

Anilide. Chlorcyanilid.

Laurent[1] hat gefunden, dass wenn man Anilin in der möglichst geringsten Menge Alkohol auflöst und die Lösung in der Wärme mit Wasser und pulverisirtem festen Chlorcyan behandelt, sich sogleich ein weisser pulverförmiger Niederschlag bildet, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser und darauf mit Alkohol und getrocknet in Wasser unauflöslich ist, und aus seiner Lösung in warmem Alkohol sich in glänzenden Blättern wieder absetzt, und welcher durch Schmelzen krystallisirt erhalten werden kann. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{30}	60,80	60,80
H^{12}	4,12	4,03
Cl	11,80	11,90
N^{5}	23,28	23,27

welche mit der Formel $C^{30}H^{12}ClN^{5}$ übereinstimmen. Da die Bildung desselben aus Chlorcyan und Anilin nach dem Schema:

$$\underset{\text{Chlorcyan.}}{C^{6}N^{5}Cl^{5}} + \underset{\text{Anilin.}}{4C^{12}H^{7}N} = \underset{\text{Chlorcyanilid.}}{C^{20}H^{12}ClN^{5}} + \underset{\text{Anilin-Chlorammonium.}}{2(C^{12}H^{4}AmCl)}$$

in so fern allerdings dem bis jetzt wenig erforschten aber doch sogenannten Chlorcyanamid ähnlich ist, welches durch folgendes Schema erklärt wird:

$$C^{6}N^{5}Cl^{5} + 4NH^{3} = \underset{\text{Chlorcyanamid.}}{(C^{6}N^{5}Cl + Ad)} + 2AmCl,$$

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 97.

so hat er geglaubt, den neuen Körper *Chlorcyanilid* nennen zu müssen.

Erhitzt man diesen Körper stärker als bis zum Schmelzen, so verliert er Chlorwasserstoffsäure (deren Quantität = 11,8 gefunden wurde, während die Rechnung 12,2 verlangt), er nimmt dabei ein grünliches Ansehen an, und er ist dann nach der Formel $C^{30}H^{11}N^{5}$ zusammengesetzt.

Anilin-Ammelin.

Wird das Chlorcyanilid mit kaustischem Kali behandelt, so löst es sich langsam auf, und sättigt man dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure, so schlägt sich ein flockiger Körper daraus nieder, welcher in schwacher Salpetersäure auflöslich ist, und welchen Laurent *Anilin-Ammelin* nennt, ungeachtet die Analyse (welche 62,6 Kohlenstoff und 4,6 Wasserstoff gab, während die Rechnung 64,5 Kohlenstoff und 4,6 Wasserstoff fordert) ziemlich bedeutend im Gehalt an Kohlenstoff abweicht, wenn man ihn nach der Formel $C^{30}H^{13}N^{5}O^{2}$ berechnet. Laurent glaubt jedoch, eine solche Zusammensetzung annehmen zu können, weil dann die Bildung desselben aus Chlorcyanilid nach dem Schema:

$$C^{30}H^{12}ClN^{5} + \dot{K}\dot{H} = C^{30}H^{13}N^{5}O^{2} + KCl$$

der Entstehung von Ammelin unter denselben Umständen aus Chlorcyanamid nach dem Schema:

$$C^{6}H^{4}ClN^{5} + \dot{K}\dot{H} = C^{6}H^{5}N^{5}O^{2} + KCl$$

ganz analog wird.

Behandelt man Anilin mit Fluorkieselgas, so absorbiren 59,5 Theile Anilin nach den Versuchen von Laurent und Delbos 40,5 Theile Fluorkieselgas. Es bildet sich dabei eine weisse sich etwas ins Gelbe ziehende Masse, welche sich, nachdem sie mit Alkohol ausgekocht, ausgepresst und getrocknet worden

ist, vollständig sublimiren lässt, worauf sie eine weisse leichte Masse bildet. Behandelt man sie nachher mit Bleioxyd und erhitzt man sie nach dem Durchfeuchten mit einigen Tropfen Salpetersäure, nachdem sie vorher nur mit Bleioxyd zur Verflüchtigung des grössten Theils von Anilin erwärmt worden war, so hat es sich herausgestellt, dass 1 Gramm Anilin dabei 0,432 Grammen an Gewicht zugenommen hat. In Folge dieses Resultats so wie auch des darin gefundenen Gehalts an Kohlenstoff = 39,54 bis 39,50 und an Wasserstoff = 4,40 und 4,40 glaubt Laurent, dass die Verbindung nach der Formel $C^{48}H^{33}N^{4}FlS^{4}O^{6}$ zusammengesetzt sey, und er nennt sie *Fluorsilicanilid*, indem er den Ursprungs des Sauerstoffs davon ableitet, dass die Elemente von Wasser bei der Behandlung mit einem wasserhaltigen Alkohol eingetreten seyen. Mir scheint jedoch, dass diese Verbindung noch wenig erforscht ist, und dass sie also noch mehrfacher Untersuchungen bedarf, ehe sie mit Sicherheit erklärt werden kann.

Theoretische Ansichten über chemische Formeln.

Nach beendigter Darstellung dieser Thatsachen geht Laurent zu einer kurzen Kritik über die Aufstellung von Formeln, wie sie die Chemie darbietet, über. Er scheint dabei nur den empirischen Formeln einen völligen Werth einzuräumen, d. h. solchen Formeln, welche nur die wechselseitigen procentischen Gewichte der Bestandtheile in einer Verbindung angeben. Alle übrigen, besonders die dualistischen, scheinen ihm mit einer Menge von in sich einschliessenden Hypothesen und Conjectionen behaftet zu seyn, welche häufigst nicht durch die Reactions-Verhältnisse der Verbindungen gerechtfertigt werden. Nachdem er die Ansicht der Dualistiker über den Unterschied zwischen Ammoniak und Am-

monium als nicht consequent durchgeführt und entwickelt erklärt hat, weil sie in diesem Fall gezwungen würden (was sie aber doch nicht gethan haben sollen), für Anilin, Morphin etc. ein Anilium, Morphum u. s. w. anzunehmen, bezeichnet er die Krystallform, Farbe und einige wenige andere Eigenschaften als nur diejenigen Verhältnisse, welche bei einer Verbindung als wesentlich in Ueberlegung gezogen werden müssten. Inzwischen geht er doch selbst bald auf den Cardinal-Punkt der Dualistiker ein, indem er bemerkt, dass in allen Verbindungen ein verbrennender und ein verbrennlicher Körper vorhanden sey, welche bei allen Theorien beachtet werden müssten. Um dann die theoretischen Formeln und Nomenklatur der Dualistiker und Verfasser von Paarlingen zu vermeiden, macht er einen neuen Vorschlag, welcher frei von diesen Mängeln seyn soll. Dabei muss man sich jedoch damit bekannt machen, dass Multipla von gewissen Körpern, wie CH, NH^3 u. s. w., eine ursprüngliche Verbindung nicht auf eine solche Weise afficiren, dass sie dadurch bedeutend modificirt wird. Als Beispiele werden angeführt:

Wasserstoffchlorür	ClH	Methyl-Wasserstoffchlorür	ClH (C^2H^2)
Platinchlorür	$ClPt$		
Ammoniakalisches Wasserstoffchlorür	ClH (H^3N)	Aethyl-Wasserstoffchlorür	ClH $(2C^2H^2)$
Ammoniakalisches Platinchlorür	$ClPt$ (H^3N)	Aethyl-Platinchlorür	$ClPt$ (C^2H^2)
Biammoniakalisches Platinchlorür	$ClPt$ $(2H^3N)$		
Essigsaurer Wasserstoff	$C^4O^4H^3H$	Ammoniakalisches essigs. Kupfer	$C^4O^4H^3Cu$ (H^3N)

Essigsaures Kalium	$C^4O^4H^3K$	Arseniakalischer essigsaurer Wasserstoff	$C^4O^4H^3H$ (H^3As)
Ammoniakalischer essigs. Wasserstoff	$C^4O^4H^3H$ (H^3N)	Arsenikalisches essigsaur. Kalium	$C^4O^4H^3K$ (H^3As)

Hierbei will ich als Beispiele von Formeln in anderen Richtungen aus seiner Abhandlung anführen, dass wenn wir essigsaures Ammoniumoxyd mit $C^4H^3Am + O^4$ bezeichnen, und durch Abziehen von 2 und 4 Atomen Wasser davon die Formeln für Acetamid und Acetimid hervorbringen, dieselbe auf andere Weise bezeichnet werden müssen, als bis jetzt dafür gebräuchlich ist. Ich will hier einige von seinen Formeln für diese Verbindungen zusammenstellen mit anderen, in welchen auch Valeriansäure und Anilin eingehen:

Essigsaures Ammonium	$C^4H^3Am + O^4$	Valeriansaures Ammonium	$C^{10}H^9Am + O^4$
Essigsaures Anilum	$C^4H^3An + O^4$	Valeriansaures Anilum	$C^{10}H^9An + O^4$
Acetamid	$C^4H^5\overline{A}^2m + O^2$	Valeramid	$C^{10}H^9\overline{A}m + O^2$
Anilacetamid	$C^4H^5\overline{A}^2n + O^2$	Anilvaleramid	$C^{10}H^9\overline{A}n^2 + O^2$
Acetimid	$C^4H^5\overline{A}^4m$	Valerimid	$C^{10}H^6\overline{A}m^4$
Anilacetamid	$C^4H^5\overline{A}^4n$	Anilvaleramid	$C^{10}H^9\overline{A}n^4$.

Ich will hier keine ausführliche Prüfung der Ideen von Laurent liefern, indem es bei der Abfassung eines Jahresberichts nur in Frage kommen kann, die im Laufe des Jahres von Chemikern mitgetheilten Arbeiten summarisch und mit möglichst kurzen Bemerkungen begleitet aufzuführen. Ich will hier nur einige Fragen hinstellen, welche damit im genauesten

Zusammenhang stehen. Man wird gewiss gern einräumen, dass sich bedeutende Schwierigkeiten darbieten, wenn man versucht, durch Formeln die Natur der chemischen Verbindungen zu charkterisiren, aber es muss doch das Ziel der Chemie seyn, derselben allmälig auf die Spur zu kommen, weil die Chemie nur durch eine solche Richtung eine wissenschaftliche Bedeutung bekommen kann. Dieses scheint auch von allen an der Wissenschaft Arbeitenden erkannt worden zu seyn. Durch Anwendung der Atomgewichte von den Elementen, und durch die Anerkennung, dass Verbindungen, wie sich Laurent ausdrückt, aus einem verbrennenden (elektronegativen) und einem verbrennlichen (elektropositiven) Theil zusammengesetzt seyen, werden keine andere Gesetze eingeräumt, als welche schon lange in der Wissenschaft geltend bewiesen worden sind. Sollten wir nun offen bekennen, dass es unmöglich sey, weiter fortzuschreiten? Haben wir nicht Andeutungen und selbst Beweise, dass es Verbindungen von noch zusammengesetzterer Beschaffenheit zu erforschen giebt, als wie uns schon bekannt sind, aber für welche die bereits erkannten Gesetze doch Stich halten? Ist nicht Laurent's Idee, nach welcher C^2H^2 sich in ungleichen Quantitäten mit Wasserstoffchlorür vereinigen und eben dadurch Methyl-Wasserstoffchlorür oder Aethyl-Wasserstoffchlorür bilden kann, ein Versuch zu einer Generalisation, wiewohl von einer solchen Beschaffenheit, dass sie nicht wird Bestand haben können, indem sie Raum lässt für die Vergleichung heterogener Verbindungen, ehe man das Gesetz für die der homogenen erhalten hat? Führt nicht zuletzt seine Theorie, wenn man sie consequent verfolgt, zu demselben Ziel, wie die dualistische, nur

mit dem Unterschiede, dass sie eine Menge von Umständen, welche schon lange aufgeklärt worden sind, verbirgt, anstatt sie darzulegen? Mögen wir gerne Zweifel über Vieles hegen, was wir zu wissen glauben, mögen wir aber auch die bis jetzt erworbenen Kenntnisse offen vorlegen, und nicht den Schatz vergraben, welcher einmal mit so vieler Anstrengung ans Tageslicht gezogen worden ist. Laurent ist nicht derjenige, welcher dabei am wenigsten thätig war, möge er aber künftig nicht derjenige werden, welcher hinter undurchsichtigen Vorhängen verbirgt, was er selbst findet.

In einer späteren Abhandlung haben Laurent und Gerhardt[1]) einige von ihnen ausgeführte Untersuchungen über die Anilide gemeinschaftlich beschrieben.

Oxanilaminsäure.

Eine Säure, welche zu dem Anilin-Ammoniak (Anilin) in demselben Verhältnisse steht, wie Oxaminsäure zu Ammoniak, d. h. eine Oxalsäure, welche Oxanilamid als Paarling enthält, haben sie auf die Weise dargestellt, dass sie Anilin mit einem grösseren Ueberschuss von Oxalsäure 8—10 Minuten lang geschmolzen erhielten. Wird die Masse dann mit Wasser gekocht, so bleibt Oxanilamid ungelöst, während oxanilaminsaures Ammoniumoxyd aufgelöst wird und beim Erkalten in etwas braun gefärbten Krystallen aus der Flüssigkeit anschiesst. In der Mutterlauge bleibt der Ueberschuss von Oxalsäure, ein wenig Oxanilaminsäure und das Anilin-Ammoniumoxydsalz dieser Säure, so wie auch ein wenig Formanilinamid.

Die braunen Krystalle von dem oxanilaminsauren

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 163.

Ammoniumoxyd können selbst durch eine 2 bis 3 Mal wiederholte Umkrystallisation nicht farblos erhalten werden. Aber die Säure wird daraus erhalten, wenn man das Salz mit Barytwasser kocht, worauf sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten das Barytsalz der neuen Säure absetzt. Dieses wird dann mit der erforderlichen Quantität Schwefelsäure (von der ein Ueberschuss die Säure zerstört) zersetzt, der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt und die Flüssigkeit concentrirt, worauf die Säure daraus in Blättern anschiesst. Bei der Analyse fand er darin C = 58,2 und H = 4,3 (die Rechnung giebt C = 58,2 und H = 4,3), wonach die empirische Zusammensetzung mit der Formel $C^{16}H^{7}NO^{6}$ ausgedrückt wird, welche dann rationell = $C^{12}H^{4}\dot{C} + Ad\dot{H}\ddot{C}$ wird, d. h. 1 Atom Oxanilinamid ist darin mit 1 Atom wasserhaltiger Oxalsäure gepaart, und das Wasser, welches mit der Oxalsäure verbunden ist, kann durch 1 Atom einer anderen Basis ausgewechselt werden. Laurent und Gerhardt nennen sie *Oxanilsäure*, aber der richtige Name dafür muss *Oxanilaminsäure* heissen. Die Oxanilaminsäure löst sich wenig in kaltem Wasser auf, weit leichter in warmem Wasser, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Die Lösung wird nicht durch Kochen zersetzt. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst. In der Wärme zersetzt sie sich unter Entwickelung von Wasser, Kohlenoxyd und Kohlensäure, während Oxanilamid gebildet wird, nach der Formel $C^{16}H^{7}NO^{6} = \dot{H}, \dot{C}, \ddot{C}$ und $C^{12}H^{4}NH^{2}\dot{C}$.

Die oxanilaminsauren Salze sind isomerisch mit den isotinsauren Salzen, und sie entwickeln, gleichwie diese, Anilin, wenn man sie mit Kalihydrat erhitzt. Diese Metamorphose findet selbst theilweise

statt, wenn man sie mit kaustischem Kali oder mit concentrirten Säuren kocht.

Das *neutrale Ammoniumoxydsalz*, $C^{12}H^4\ddot{C}Ad\dot{A}m\ddot{C}$, gab bei der Analyse C = 52,8 und 52,5 und H = 5,4 und 5,3, während die Rechnung giebt C = 52,7 und H = 5,4. Es wird leicht in schönen Blättern erhalten, welche der freien Säure ähnlich aussehen. Es ist in kaltem Wasser wenig auflöslich, aber sehr leicht löslich in warmem Wasser. Eben so ist es schwer löslich in kaltem aber leicht löslich in warmem Alkohol. *Saures oxanilaminsaures Ammoniumoxyd* = $C^{12}H^4\ddot{C}Ad\dot{A}m\ddot{C} + C^{12}H^4\ddot{C}Ad\dot{H}\ddot{C}$, worin C = 54,8 und H = 5,0 gefunden wurden, während die Rechnung dafür C = 55,3 und H = 4,9 giebt, schlägt sich nieder, wenn man Chlorwasserstoffsäure zu der Lösung des neutralen Salzes setzt, und den dadurch entstehenden Niederschlag umkrystallisirt. Das neutrale Salz giebt beim Erhitzen bis zu + 190° Ammoniak ab, gleichwie auch das saure Salz; darauf fängt ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas an zugleich mit ein wenig Anilin wegzugehen, während Oxanilidamid zurückbleibt.

Saures oxanilaminsaures Anilin-Ammoniumoxyd, $C^{12}H^4\ddot{C}Ad\dot{A}m\ddot{C} + C^{12}H^4Ad\dot{H}\ddot{C}$, worin C = 62,4 — 62,5 — 61,9 und H = 5,0 — 5,0 — 4,9 gefunden wurden, während die Rechnung C = 62,4 und H = 4,9 giebt, ist das Salz, welches beim Erkalten zuerst anschiesst, wenn man Oxalsäure mit Anilin und warmem Wasser behandelt. Es ist jedoch dann braun gefärbt, und muss mehrere Male umkrystallisirt werden, um es farblos zu erhalten. Es bildet dann verwebte, glanzlose Nadeln, die sich wenig im kalten aber leichter in warmem Wasser lösen und de-

ren Lösung sehr sauer reagirt. In der Wärme zersetzt es sich in Oxanilinamid, Wasser, Kohlenoxyd und in Kohlensäure. Vermischt man die Lösung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich keine Oxanilaminsäure nieder, sondern aus der Lösung krystallisirt immer das Salz aus.

Das *neutrale Silberoxydsalz* $C^{12}H^{4}\ddot{C}Ad\dot{A}g\ddot{C}$, worin 39,8 Procent Silber gefunden wurden, während die Rechnung 39,7 giebt, wird niedergeschlagen, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit dem Ammoniumoxydsalz vermischt, und zwar im krystallinischen Zustande. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber von siedendem Wasser wird es in bedeutender Menge aufgelöst, und beim Erkalten schiesst es daraus wieder in Blättern von unbestimmter Form an.

Das *Kalksalz* $C^{12}H^{4}\ddot{C}Ad\dot{C}a\ddot{C}$, gab bei der Analyse $\dot{C}a = 10,8$, während die Rechnung dieselbe Menge verlangt. Es schlägt sich aus nicht gar zu verdünnten Lösungen nieder, wenn man das Ammoniumoxydsalz mit Chlorcalcium vermischt. Nach dem Auflösen in siedendem Wasser setzt sich dieses Salz in nadelförmigen Büscheln nieder, welche gewöhnlich kugelförmig zusammengewachsen sind.

Das *Barytsalz*, $C^{12}H^{4}\ddot{C}Ad\dot{B}a\ddot{C}$, gab bei der Analyse $\dot{B}a = 29,0 — 29,3$, während die Rechnung 29,3 fordert. Es schlägt sich nieder, wenn man das Ammoniumoxydsalz mit Chlorbarium vermischt. Es löst sich in vielem siedendem Wasser und setzt sich daraus beim Erkalten in glänzenden Blättern wieder ab, welche sich unter einem Mikroscope als Rhomben ausweisen.

Oxalursäure, Oxurenaminsäure. Laurent und Gerhardt haben bei ihrer Untersuchung auf die von Wöhler und Liebig entdeckte

Oxalursäure aufmerksam gemacht. In Betracht, dass diese Säure durch anhaltendes Kochen in Oxalsäure und in Harnstoff zersetzt wird, so wie auch dass sie die Elemente für eine Oxaminsäure-Verbindung enthält, deren Paarling Urenoxyd ($C^2\bar{H}\bar{N}O^2$) ist, werfen sie die Frage auf, ob nicht die Oxalursäure eine *Oxurenaminsäure* sey, d. h. ein Urenoxydoxamid in Verbindung mit Oxalsäure $= \ddot{C}^2\bar{H}\bar{N}O^2\bar{C}Ad + \dot{H}\ddot{\bar{C}}$ seyn könnte? Was ferner die Parabansäure anbetrifft, so bezweifeln sie deren Natur als Säure, indem diese nur dadurch unterstützt wird, dass man sie bloss mit Silberoxyd hat vereinigen können, so wie auch dadurch, dass sie beim Behandeln mit Ammoniak oxalursäures Ammoniumoxyd giebt, und sie glauben daher, dass die Parabansäure zu der Oxalursäure in demselben Verhältnisse stehe, wie das Camphimid zu der Camphaminsäure. Eine Bestätigung dieser Ansicht haben sie auch in dem Verhalten der Parabansäure gefunden, wenn man sie mit trocknem Anilin erhitzt, indem das Gemisch dann ein krystallinisches Ansehen annimmt, ohne dass sich Wasser entwickelt. Wird die erhitzte Masse dann mit siedendem Alkohol behandelt, um überschüssiges Anilin und Parabansäure auszuziehen, so bleibt ein in Alkohol wenig löslicher Körper zurück, welcher farblos ist und unter einem Mikroscope als ein nadelförmig-krystallinisches Pulver erscheint, welches analysirt wurde, und dabei C = 52,1 und H = 4,3 gab, während die Rechnung C = 52,2 und H = 4,3 fordert. Diese Resultate entsprechen der Formel $C^{18}\bar{H}^9\bar{N}^3O^6$ und daher einer Verbindung von 1 Atom Oxurenoxydamid mit 1 Atom Oxanilinamid $= C^2\bar{H}\bar{N}O^2\ddot{\bar{C}}Ad\ C^{12}\bar{H}^4\ddot{\bar{C}}Ad$. Die Verbindung, welche Laurent und Gerhardt *Oxaluranilid* nen-

nen, die aber nach anderen theoretischen Gründen *Oxurenanilinamid* heissen muss, wird erhalten, wenn man Anilin zu einer siedenden Lösung von Parabansäure setzt, wobei es sich anfangs darin auflöst, aber nach einigen Augenblicken in Gestalt von krystallinischen Flocken wieder abscheidet. Das Oxurenanilinamid ist unlöslich in siedendem Wasser und fast unlöslich in siedendem Alkohol. Er hat weder Geruch noch Geschmack, zersetzt sich in der Wärme mit Entwickelung von scharfen Dämpfen, welche Cyanverbindungen enthalten. Beim gelinden Erhitzen mit Kali entwickelt es Anilin und Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst, die Lösung entwickelt beim Erwärmen Kohlenoxyd und Kohlensäure, und kommt dann Wasser hinzu, so bildet sich auch saures schwefelsaures Ammoniumoxyd, und die Lösung giebt mit Chromsäure die für die Anilaminschwefelsäure so characteristische rothbraune Farbe. Dieses wird leicht durch folgendes Schema erklärt:

Oxurenanilin-amid.

$$C^{18}H^{9}N^{3}O^{6} + 2\dot{H}\dddot{S} = \underset{\text{Harnstoff}}{C^{2}H^{4}N^{2}O^{2}} + \dot{C} + \ddot{C} + (\dot{H}\dddot{S} + \underset{\text{Anilaminschwefelsäure.}}{C^{12}H^{4}\dddot{S}NH^{2}}$$

$$C^{2}H^{4}N^{2}O^{2} + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + 2NH^{3}.$$

Beim Behandeln des Anilins mit Bernsteinsäure erhält man leicht bernsteinsaures Anilin-Ammoniumoxyd, welches in Nadeln anschiesst, die schiefe rectanguläre Prismen sind. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser und in Alkohol.

Bisuccinanilin-imid, Succin-anilin.

Erhitzt man dagegen pulverisirte Bernsteinsäure in einem Kolben mit einem Ueberschuss von trocknem Anilin, so schmilzt das Gemisch allmälig, wobei Wasser und überschüssiges Anilin weggehen, und

nach 8 — 10 Minuten hat man ein Liquidum, welches beim Erkalten vollständig krystallisirt zu kugelförmig zusammengruppirten grossen Nadeln. Behandelt man dieses Product mit vielem siedenden Wasser, so löst es sich grösstentheils darin auf und beim Erkalten setzen sich aus der Lösung farblose Blätter ab, welche nach dem Umkrystallisiren mit Alkohol bei der Analyse C = 68,6 und H = 5,3 gaben (nach der Berechnung C = 68,6 und H = 5,2), so dass sie von $C^{20}H^9NO^4 = C^{12}H^4NH + 2C^4H^2O^2$ ausgemacht werden. Sie sind also das Product der Vereinigung von Anilin-Ammoniak mit Bernsteinsäure, gleichwie das, welches wir bereits von dem ungepaarten Ammoniak mit Bernsteinsäure kennen, von denen wir aber noch nicht wissen, ob es als $NH^2 + C^8H^3O^4$ oder als $NH + 2C^4H^2O^2$ betrachtet werden muss. Laurent und Gerhardt nennen es *Succinanil*, welcher Name jedoch in Bisuccinanilinamid verändert werden muss. Es hat sich dadurch gebildet, dass 4 Atome Wasser ausgetreten sind, wenn 2 Atome Bernsteinsäure auf 1 Atom Anilin eingewirkt haben. Es schmilzt bei + 155° und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch, ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge wirkt nicht darauf ein, aber festes Kalihydrat entwickelt daraus Anilin. Salpetersäure und Salzsäure lösen es mit Leichtigkeit auf. Kaustisches Ammoniak verwandelt es in

Succinanilaminsäure, welche durch Kochen desselben mit verdünntem Ammoniak gebildet wird. Neutralisirt man dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure, so setzt sich die Säure in langen Blättern ab, die durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt werden. Bei der Analyse gab die Succinanilamilsäure C = 62,2 —

62,1 und H = 5,9 — 5,8 (nach der Rechnung C = 62,2 und H = 5,7). Die Zusammensetzung entspricht daher der Formel $C^{12}H^{4}AdC^{4}H^{2}O^{2} + \dot{H}C^{4}H^{2}O^{2}$, und sie unterscheidet sich von dem Bisuccinanilinimid durch 2 Atome Wasser, welche sie mehr enthält. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser auf, aber mehr in warmem Wasser, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Alkohol und Aether lösen sie in bedeutender Menge auf und setzen sie im krystallisirten Zustande wieder ab. Sie schmilzt bei + 157° und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich in Wasser und in Bisuccinanilimid, welches letztere sich sublimirt. Von Kali und Ammoniak wird sie aufgelöst, aber beim Erhitzen mit Kali entwickelt sich Anilin.

Succinanilaminsaures Ammoniumoxyd krystallisirt undeutlich und löst sich leicht in Wasser. Die Lösung desselben fällt nicht Chlorcalcium. Dagegen fällt sie Chlorbarium, wenn man die Lösungen concentrirt vermischt, aber das Barytsalz ist leicht löslich. Das Silberoxydsalz, worin 36,2 Procent Silber gefunden wurden (nach der Rechnung 36,0), und welches daher der Formel $C^{12}H^{4}AdC^{4}H^{2}O^{2} + \dot{A}gC^{4}H^{2}O^{3}$ entspricht, schlägt sich als ein in Wasser unlösliches Salz nieder, wenn man das Ammoniumoxydsalz mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Das Kupferoxydsalz schlägt sich hellblau nieder und ist unauflöslich. Das Eisenoxydsalz ist hellgelb und schwer löslich. Wird die Lösung eines Salzes dieser Säure mit Mineralsäuren vermischt, so schlägt sich die Succinanilaminsäure im krystallisirten Zustande daraus nieder.

Succinanilinamid, Succinanilid.

Bei der Beschreibung der Bereitung des Bisuc-

cinanilimids haben wir gesehen, dass wenn dasselbe mit kochendem Wasser aus dem Product ausgezogen wird, welches durch Einwirkung der Bernsteinsäure auf Anilin entsteht, ein Körper ungelöst zurückbleibt. Dieser löst sich leicht in siedendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten in feinen Nadeln daraus wieder ab. Bei der Analyse wurden darin C = 71,5 und H = 6,2 gefunden (nach der Rechnung C = 71,6 und H = 6,0), was der Formel $C^{56}H^{8}NO^{2} = C^{12}H^{4}AdC^{4}H^{2}O^{2}$ entspricht. Laurent und Gerhardt nennen ihn daher *Succinanilid*, welcher Name jedoch in *Succinanilinamid* verändert werden muss, weil er dadurch gebildet worden ist, dass die Elemente von 2 Atomen Wasser aus dem bernsteinsauren Anilin-Ammoniumoxyd ausgetreten sind. Beim Schmelzen mit Kali entwickelt er Anilin. Er schmilzt bei + 220° und löst sich leicht in Aether auf.

Suberanilinamid, Suberanilid. Suberanilaminsäure, Suberanilsäure.

Behandelt man Anilin mit Korksäure und Wasser in der Wärme, so reagiren sie nicht auf einander; die Korksäure löst sich zwar, aber das Anilin bleibt ungelöst und befindet sich wie ein Oel auf dem Boden. Schmilzt man dagegen gleiche Volumen von trocknem Anilin und von geschmolzener Korksäure, so entwickelt sich Wasser, die Säure wird aufgelöst, und wenn man, nachdem die Masse 10 Minuten lang nahe im Sieden erhalten worden ist, ein gleiches Volum Alkohol hinzusetzt, so löst sich dieselbe sogleich auf, aber die Lösung erstarrt bald nachher. Löst man sie nun in siedendem Alkohol auf, und verdunstet man die Lösung zur Krystallisation, so setzen sich glänzende Blätter daraus ab, welche *Suberanilinamid* (*Suberanilid* nach Laurent und Gerhardt) sind, und deren Quantität noch vermehrt wird, wenn man Wasser zufügt. In der Flüssigkeit bleibt haupt-

sächlich *Suberanilaminsäure* (*Suberanilsäure* nach Laurent und Gerhardt) aufgelöst.

Die Blätter des *Suberanilinamids* scheinen unter einem Mikroscope rectanguläre zu seyn. Sie lösen sich wenig in kaltem Alkohol und sind in Wasser unauflöslich. Bei der Analyse gaben sie C = 73,7 und H = 7,5 (nach der Rechnung C 74,1 und H = 7,4); ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{12}NO^{2} = C^{12}H^{4}AdC^{8}H^{6}O^{2}$, woraus folgt, dass sich diese Verbindung dadurch gebildet hat, dass 2 Atome Wasser austraten, wenn Korksäure und Anilin-Ammoniumoxyd zu gleichen Atomen auf einander einwirkten. Das Suberanilinamid schmilzt bei + 183° und krystallisirt beim Erkalten. Es wird nicht von Ammoniak und siedender Kalilauge angegriffen, löst sich leicht in warmem Alkohol und Aether, entwickelt Anilin beim Schmelzen mit Kalihydrat. Bei der Destillation giebt es ein Oel, welches beim Erkalten erstarrt, während ein Rückstand von Kohle bleibt. Das sich dabei bildende Sublimat giebt wohl Blätter nach dem Auflösen in Alkohol, aber diese Blätter erscheinen unter einem Mikroscope von anderer Form als die von Suberanilinamid.

Die *Suberanilaminsäure*, welche hauptsächlich in der Lösung enthalten ist, woraus sich das Suberanilinamid abgeschieden hat, wird von etwas eingemengtem Amid dadurch gereinigt, dass man die Lösung zur Trockne verdunstet und den Rückstand in Ammoniak auflöst, wobei das Amid und ein fremder Körper zurückbleiben. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird im Sieden mit Chlorwasserstoffsäure im geringen Ueberschuss versetzt und erkalten gelassen, wobei sich dann die Säure in Gestalt eines Oels absetzt, welches nachher ein krystallinisches Ansehen

annimmt. Die Krystalle erscheinen unter einem Mikroscope als zerschnittene und gezackte Blätter ohne bestimmte Form. Die Analyse der Suberanilaminsäure gab C = 67,5 und H = 7,8 (nach der Rechnung C = 67,5 und H = 7,7), wonach ihre Zusammensetzung der Formel $C^{28}H^{19}NO^6 = C^{12}H^4AdC^8H^6O^2 + \dot{H}C^8H^6O^3$ entspricht, und sie ist demnach so zusammengesetzt, dass wenn man 2 Atome Wasser von den Elementen von 2 Atomen wasserhaltiger Korksäure und 1 Atom Anilin abzieht, die neue Säure übrig bleibt. Sie schmilzt bei + 128° und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Sie ist unlöslich in kaltem aber etwas löslich in siedendem Wasser, die Lösung reagirt sauer. Sie löst sich in Aether auf, und giebt beim Schmelzen mit Kali Anilin. Bei der trocknen Destillation lässt sie Kohle zurück, während ein dickes Oel überdestillirt, welches Anilin enthält, und behandelt man dieses Oel mit ein wenig Aether, so löst es sich leicht darin auf mit Zurücklassung eines weissen Körpers, welcher sich in vielem siedendem Alkohol und Aether auflöst und sich daraus beim Erkalten krystallinisch wieder absetzt; er ist unlöslich in siedender Kalilauge und in Ammoniak, und giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Anilin, woraus zu folgen scheint, dass er Suberanilamid seyn kann.

Die Suberanilaminsäure löst sich leicht in warmem Ammoniak und das dabei gebildete Ammoniumoxydsalz krystallisirt beim Erkalten in Körnern. Es fällt nicht die Lösung von chlorigsaurer Kalkerde. Das Silberoxydsalz gab bei der Analyse 30,2 Silber (nach der Rechnung = 30,3) wonach es der Formel $C^{13}H^4AdC^8H^6O^2 + \dot{A}gC^8H^6O^5$ entspricht. Es ist

unlöslich und färbt sich im Lichte violett. Das Kalksalz fällt weiss nieder und ist in warmem Wasser auflöslich. Das Barytsalz verhält sich eben so, und setzt sich aus seiner Lösung in siedendem Wasser beim Erkalten in der Wolle ähnlichen Flocken ab. Das Bleioxydsalz ist unlöslich. Das Kupferoxydsalz, welches hellblau niederfällt, ist ebenfalls unlöslich. Das Eisenoxydsalz ist ein hellgelber Niederschlag.

Biphtalanilimid, Phtalanil.

Gegen Phtalsäure (Naphtalinsäure Berzelius) verhält sich das Anilin analog wie Ammoniak. Schmilzt man ein Gemenge von diesen beiden Körpern zusammen, so erstarrt die Masse beim Erkalten, und man kann daraus nach dem Pulverisiren einige fremde färbende Körper ausziehen, worauf ein krystallinischer Körper zurückbleibt, welchen Laurent und Gerhardt *Phtalanil* nennen, welcher Name aber in *Biphtalanilimid* verändert werden muss, weil er, nachdem er durch Destillation und Umkrystallisiren mit siedendem Alkohol gehörig gereinigt worden ist, bei der Analyse C = 75,3 und H = 4,2 (nach der Rechnung C = 75,3 und H = 4 0) gab, und daher nach der Formel $C^{28}H^{9}NO^{4} = C^{12}H^{4}NH + 2C^{8}H^{2}O^{2}$ zusammengesetzt ist, und sich daher das Anilin-Ammoniak zu der Phtalsäure auf dieselbe Weise verhält, wie das Ammoniak zu der Phtalsäure im Biphtalimid (Naphtalimid Berzelius). Die Bildung desselben ist also auch dem Bisuccinanilimid analog, weil die Elemente von 4 Atomen Wasser austraten, wenn 2 Atome Phtalsäure (= $2\dot{H}C^{8}H^{2}O^{3}$) auf 1 Atom Anilinammoniak einwirken.

Das Biphtalanilimid schmilzt bei + 203°, sublimirt sich schon vor dem Schmelzen zu schönen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, und giebt Anilin, wenn man

es mit Kalihydrat schmilzt. Kocht man es mit Ammoniak, so geht es über in

Phtalanilinaminsäure, besonders wenn man ein wenig Alkohol hinzusetzt, welche Säure dann nach einem Zusatz von Salpetersäure beim Erkalten in Blättern anschiesst. Die Phtalanilinaminsäure gab bei der Analyse C — 69,3 und H = 4,6 (nach der Rechnung C = 69,7 und H = 4,6) so dass sie der Formel $C^{28}H^{11}NO^{6} = C^{12}H^{4}AdC^{8}H^{2}O^{2} + \dot{H}C^{8}H^{2}O^{3}$ entspricht, und also die Elemente von 2 Atomen Wasser mehr enthält wie das Biphtalanilimid. Laurent nennen sie *Phtalanilsäure*. Sie löst sich wenig in kaltem aber viel mehr in warmem Wasser, und die Lösung röthet Lackmuspapier. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei + 192°, aber schon bei dieser Temperatur sublimirt sich daraus Biphtalanilimid. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sie Anilin. Ihr Ammoniumoxydsalz fällt salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd, aber weder Chlorcalcium noch Chlorbarium.

Phtalanilinaminsäure. Phtalanilsäure.

Behandelt man wasserfreie Camphersäure mit Anilin, so wirken sie nicht eher auf einander ein, als bis man sie zusammen erhitzt, und es wird dann daraus ein in Alkohol leichtlösliches Product erhalten, woraus beim Behandeln mit Ammoniak *Camphanilaminsäure* (Laurent's und Gerhardt's *Camphoranilsäure*) ausgezogen wird, während *Bicamphanilimid* (Laurent's und Gerhardt's *Camphoranil*) ungelöst zurückbleibt.

Bicamphanilimid, Camphoranil. Camphanilaminsäure, Camphoranilsäure.

Das *Bicamphanilimid* gab bei der Analyse C = 74,3 und H = 7,4 (die Rechnung giebt C = 74,7 und H = 7,4), woraus dafür die Formel $C^{32}H^{19}NO^{4} = C^{12}H^{4}NH2C^{10}H^{7}O^{2}$ folgt, und seine Zusammensetzung entspricht also der des Bicamphimids (Ber-

zelius' Camphimid). Es hat sich also auch auf analoge Weise gebildet, nämlich dadurch, dass bei der Einwirkung von 1 Atom Anilin-Ammoniak auf 2 Atome Camphersäure 4 Atome Wasser ausgetreten sind. Es löst sich leicht in Aether auf und schiesst daraus in Nadeln an, welche sublimirt werden können, ohne dass sie sich zersetzen. Es schmilzt bei + 116°, ist unlöslich in kaltem aber leicht löslich in warmem Alkohol. Von siedendem Wasser wird es etwas aufgelöst, aber leichter wenn man etwas Alkohol hinzusetzt, und es schiesst nachher beim Erkalten in Nadeln daraus an, die zuweilen Zolllang werden. Setzt man ein wenig Ammoniak zu der Lösung in dem Spiritus-haltigen Wasser, so bildet salpetersaures Silberoxyd dann einen Niederschlag, welchen Laurent und Gerhardt als Bicamphanilimid-Silberoxyd betrachten. Durch Kalilauge verändert er sich nicht, aber beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt er Anilin. Durch Kochen mit Ammoniak bildet sich das Ammoniumoxydsalz von

Camphanilaminsäure, welches beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen daraus anschiesst. Dieses Salz kann nicht wohl durch Umkrystallisiren gereinigt werden; setzt man aber Salpetersäure zu seiner Lösung, so schlägt sich die Säure daraus in Flocken nieder, welche, wenn man sie mit warmem Wasser auswäscht, zu einem weichen Harz zusammenbacken. Wird dieses Harz in Ammoniak und Wasser aufgelöst, so kann die Flüssigkeit nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sondern sie hinterlässt beim Verdunsten zuletzt einen Syrup, woraus ein Theil der Säure niederfällt, wenn man Wasser zusetzt. Kocht man die harzähnliche Säure mit Wasser, so schmilzt sie darin, und setzt man das Kochen fort, so nimmt

sie Krystallstruktur an, und Wasser besonders beim Zusatz von etwas Alkohol zieht im Sieden eine beim Erkalten krystallisirende Säure aus; setzt man dagegen mehr Alkohol zu, so scheidet sich die Säure grösstentheils in Gestalt eines Oels ab, wiewohl der Rest beim weiteren Erkalten in Krystallen. Die Camphanilaminsäure scheint daher zwei isomerische Modificationen zu haben. Bei der Analyse gab sie C = 68,6 — 69,5 und H = 7,7 — 7,6 (Berechnet C = 69,8 und H = 7,6). Sie entspricht daher der Formel $C^{32}H^{21}NO^5 = C^{12}H^4AdC^{10}H^7O^2 + \dot{H}C^{10}H^7O^3$, und sie enthält daher die Elemente von 2 Atomen Wasser mehr als das Bicamphanilimid. Sie löst sich leicht in Aether. Bei der Destillation wird sie gerade auf in wasserfreie Camphersäure und in Anilin zersetzt. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure giebt sie Kohlenoxyd, und mit Kalihydrat Anilin.

Das Ammoniumoxydsalz der Camphanilaminsäure scheint wie die Säure selbst in zwei Modificationen existiren zu können, einer krystallisirbaren und einer nicht krystallisirbaren. Dieses Salz giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Wasser wenig löslichen Niederschlag, worin 28,25 Proc. Silber gefunden wurden (die Rechnung verlangt 28,27 Proc.), der also der Formel $C^{12}H^4AdC^{10}H^7O^2 + \dot{A}gC^{10}H^7O^3$ entspricht. Die Lösung des Ammoniumoxydsalzes wird weder durch Chlorcalcium noch durch Chlorbarium gefällt.

Carbanilaminsäure, Anthranilsäure.

In Folge der von Fritzsche entdeckten Eigenschaft der Anthranilsäure, sich beim Erhitzen in Anilin und in Kohlensäure zu theilen, betrachten Laurent und Gerhardt diese Säure als eine den vorhergehenden Körpern analoge Anilin-Verbindung, und

da die Formel $C^{14}H^7NO^4$ dafür auch $C^{12}H^4Ad\dot{C} + \dot{H}\ddot{C}$ geschrieben werden kann, so glauben sie, dass man sie Carbanilsäure nennen müsse, welcher Name jedoch in diesem Falle nach anderen theoretischen Ansichten in *Carbanilamidsäure* verändert werden muss. Hierbei erinnere ich daran, dass die Verbindung, welche allgemein unter dem Namen kohlensaures Ammoniak bekannt ist $= NH^3\ddot{C} = 2NH^3\ddot{C}$ vielleicht richtiger als carbaminsaures Ammoniumoxyd $= Ad\dot{C} + \dot{A}m\ddot{C}$ zu betrachten ist.

Schwefelkohlenanilamid.

Laurent und **Gerhardt** geben als gute Bereitungsmethode des Schwefelkohlenanilamids, $C^{12}H^4Ad\acute{C}$ an, dass man ein Gemisch von Anilin und Rhodankalium (Schwefelcyankalium) erhitzt, wobei dann das Amid überdestillirt, während schwefelsaures Ammoniumoxyd gebildet wird. Die Reaction geht nach folgendem Schema vor sich:

$$C^2NS^2K + 2C^{12}H^4NH^3 + 2\dot{H}\dddot{S} = \dot{K}\dddot{S} + NH^4\dddot{S} + 2C^{12}H^4NH^2\acute{C}.$$

Das Destillat wird dadurch gereinigt, dass man es in siedendem Alkohol auflöst, woraus dann das Schwefelkohlenanilamid beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättern auskrystallisirt.

Wird eine Lösung von Rhodanwasserstoffsäure und Anilin bis zur Syrupconsistenz verdunstet, und zieht man den erhaltenen Rückstand mit Alkohol aus, so setzen sich daraus beim Erkalten kleine, in Wasser unauflösliche Nadeln ab, welche bei der trocknen Destillation Ammoniak und ein Oel liefern, welches Schwefelkohlenanilamid ist.

Ein Gemisch von Anilin mit etwas Alkohol löst nicht Xanthan- (Ueberschwefelcyan-) wasserstoffsäure auf. Erhitzt man aber das Anilin mit dieser Säure,

so schmilzt das Gemenge und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es ist dann unlöslich in Wasser, aber es löst sich in siedendem Alkohol und Aether. Es ist ein Gemenge von Schwefel und einem eigenthümlichen Körper, welcher schwierig zu reinigen ist. Kocht man ihn mit schwachem Kali-haltigem Wasser, so bleibt Schwefel ungelöst, wofern nicht zu viel Kali angewandt worden ist, und neutralisirt man nachher die Lösung mit Salzsäure, so schlägt sich ein eigenthümlicher Körper daraus nieder, jedoch gemengt mit etwas Schwefel. Kocht man denselben mit Alkohol, so schiessen darauf aus diesem beim Erkalten Blätter von schiefwinklichen Parallelogrammen an, welche sich in Aether auflösen.

Theoretische Betrachtungen über Paarlinge.

Laurent und Gerhardt betrachten die hier aufgeführten Verbindungen nach ganz anderen theoretischen Ansichten, als welche von uns für die dabei angegebenen Formeln zu Grunde gelegt worden sind. Ich glaube nicht, alle Formeln, wie sie die erwähnten Chemiker aufgestellt haben, hier anführen zu müssen, sondern ich will davon nur einige Beispiele vorführen. Sie legen dabei dieselben Atomgewichte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, wie Berzelius, zu Grunde, aber mit der Annahme, dass die Metalloxyde, welche Berzelius mit MO bezeichnet (worin M ein Metall bedeutet), eben so wie Wasser zusammengesetzt seyen, dass also die Metalle nur ein halb so grosses Atomgewicht hätten, wie im Uebrigen von mir dafür angewandt wird, und sie stellen für die folgenden Verbindungen die daneben gesetzten Formeln auf, worin

Ammoniak	NH^3	— H^2	bezeichnet	wird mit	Ad
Anilin	C^6H^7	— H^2	—	—	— An
Harnstoff	CH^4N^2O	— H^2	—	—	— Ur

und zwar mit Beibehaltung ihrer Benennungen.

Oxalsäure	$C^2O^4(H^2)$	Neutrale Oxalate	$C^2O^4(M^2)$
Oxaminsäure	$C^2O^3AdH(H)$	— Oxamate	$C^2O^3AdH(M)$
Oxanilsäure	$C^2O^3AnH(H)$	— Oxanilate	$C^2O^3AnH(M)$
Oxalursäure	$C^2O^3UrH(H)$	— Oxalurate	$C^2O^3UrH(M)$

Oxamid $\left.\begin{matrix} C^2H^2O^2 \\ Ad^2 \end{matrix}\right\}$ Oxaluranilid $\left.\begin{matrix} C^2H^2O^2 \\ An \\ Ur \end{matrix}\right\}$

Die im Vorhergehenden angeführten Bernsteinsäure-Verbindungen werden dann mit den folgenden Formeln repräsentirt:

Bernsteinsäure	$C^4H^6O^4$
Succinanilinsäure	$C^4H^6(O^3An)$
Succinanilid	$C^4H^6(O^2An^2)$
Wasserfreie Bernsteinsäure	$C^4H^4O^3$
Succinanil	$C^4H^4(O^2An)$,

und, auf ähnliche Weise auch die anderen Verbindungen.

Man kann nicht läugnen, dass diese Formeln dem Auge eine grosse Analogie unter sich darbieten, aber wenn Laurent und Gerhardt sagen, dass ihre Formeln die einzigen seyen, welche, ohne auf Hypothesen zu bauen, über die Paarlinge Rechenschaft geben, wie sie in der Wirklichkeit existiren, so glaube ich, dass sie den Ansichten Anderer, nach welchen ein genaueres Nachforschen zur Entdeckung der Paarlinge in der organisch-chemischen Natur gegenwärtig stattfinden kann und muss, eine zu nahe tretende Beschuldigung gemacht haben. Nach Laurent und Gerhardt sind gepaarte Verbindungen solche, welche durch Vereinigung von zwei Körpern entstehen, unter Abscheidung der Elemente von Wasser, und wo die ursprünglichen Körper wieder gebildet werden, wenn das verlorene Wasser wieder aufgenommen wird, wie dieses z. B.

mit den Amiden, Aniliden und Aetherarten der Fall ist. Was die Sättigungs-Capacität einer gepaarten Verbindung anbetrifft, d. h. die Basicität oder die Quantität von Basis, welche in eine Verbindung eintritt, so haben Laurent und Gerhardt, indem sie jene mit B und die Basicität zweier Körper vor ihrer Verbindung mit b und b' bezeichnen, und, indem sie die Zahlen 0, 1, 2, 3 u. s. w. anwenden, um damit auszuweisen, ob die Verbindung sich mit keiner Basis vereinigt (d. h. neutral ist) oder ob sie einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch etc. ist, dieselbe durch die Formel $B = (b + b') - 1$ auszudrücken gesucht, woraus folgen würde, dass eine einbasische Säure nur solche Producte giebt, welche Laurent und Gerhardt neutrale Amide, Anilide, Aetherarten nennen, während zweibasische Säuren einbasische Amid- Anilid- und Aether-Säuren liefern. Laurent und Gerhardt bemerken, dass die Frage über die Sättigung der Säuren mit Basen nicht die in die Verbindung eintretende Anzahl von Atomen betrifft, sondern die Eigenschaften der Körper, und sie geben eine Definition von dem, was ihrer Ansicht nach unter einbasischen und zweibasischen Säuren verstanden werden müsse. Einbasische Säuren nämlich geben weder Aminsäuren noch Aethersäuren, und sie können auch nicht wasserfrei erhalten werden. Sie bilden nur neutrale Verbindungen mit Aethyloxyd und neutrale Amide. 1 Volum von ihren Aethyloxyd-Verbindungen enthält ausserdem immer 1 Volum Alkohol.

Zweibasische Säuren dagegen können nicht bloss neutrale sondern auch saure Aethyloxyd-Verbindungen und Aminsäuren bilden, so wie auch in wasserfreiem Zustande auftreten. In 1 Volum von ihren

Aethyloxyd-Verbindungen sind immer 2 Atome Alkohol enthalten.

Strecker[1]) hat den theoretischen Theil dieser Ansichten genauer geprüft und dabei die Mängel derselben dargestellt, weil Laurent's und Gerhardt's Definition von Paarlingen nicht einmal solche Verbindungen einräumt, welche als solche von ihnen selbst anerkannt werden. Indem Strecker mit B, b und b' dasselbe bezeichnet, was Laurent und Gerhardt darunter verstehen, und indem er mit n die Anzahl von Wasseratomen ausdrückt, welche bei der Bildung eines Paarlings austritt, giebt er als wahren Ausdruck den folgenden an, unter welchem von denen von Laurent und Gerhardt nur ein specieller Fall gehört, nämlich wo $n = 2$.

Ich lasse dieser mathematischen Aufstellung der chemischen Verhältnisse in allen Beziehungen ihren Werth, in der Ueberzeugung, dass wir im Besitz von noch gar zu wenigen Thatsachen sind, um unser Wissen schon algebraisch generalisiren zu können, insbesondere da es gerade die einfachsten Paarlinge sind, deren Vorhandensein so deutlich dargelegt werden muss, dass sie als solche allgemein anerkannt werden. Nur dadurch bleibt der Ausgangspunkt für weitere theoretische Ansichten rein, so dass dann zusammengesetztere Verbindungen von einem klareren und allgemeineren Gesichtspunkte aus betrachtet werden können. Inzwischen ist es Strecker geglückt, von seinem Ausgangspunkte die Anwendung der Theorie zu zeigen. Denn als er in Betreff der Hippursäure, wo $B = 1$, bemerkt hatte, dass sie als eine aus Benzoesäure ($b = 1$) und fumarsaurem

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 47.

(b' = 1) Ammoniumoxyd zusammengesetzte Verbindung betrachtet werden kann, woraus 2 Atome Wasser (n = 2) ausgetreten sind:

Hippursäure Benzoesäure Fumarsäure

$$C^{18}H^9NO^6 = C^{14}H^6O^4 + C^4H^2O^4 + NH^3 - 2\dot{H}$$
$$B = 1 \quad b = 1 \quad b' = 1 \quad n = 2,$$

dass sie aber auch als eine durch die folgenden Factoren bedingte Verbindung angesehen werden kann:

$$C^{18}H^9NO^6 = C^{18}H^8O^8 + NH^3 - 2\dot{H}$$
$$B = 1 \quad b = 1 \quad b = 0 \quad n = 2,$$

worin $C^{18}H^8O^8$ eine der Mandelsäure analoge Säure seyn würde, welche unter den folgenden Bedingungen hinzugekommen wäre:

$$C^{18}H^8O^8 = C^{14}H^6O^2 + 2(C^2H^2O^4) + 2\dot{H}$$

Bittermandelöl Ameisensäure,

Zersetzung der Hippursäure, des Leucins und Glycins.

behandelte er eine Lösung von Hippursäure in Salpetersäure mit Stickoxyd und fand, dass sich dabei Stickgas entwickelte und dass die Hippursäure eine Amid-Verbindung von der Säure $C^{18}H^8O^8$ ist (übereinstimmend mit dem, was Piria in Betreff des Asparagins gefunden hat), welche Säure sich leicht in Aether auflöst und mit Baryt ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes und in Wasser lösliches Salz giebt, während sie mit Silberoxyd ein in siedendem Wasser lösliches Salz = $\dot{A}gC^{18}H^7O^7$ bildet, welches beim Erkalten in Nadeln daraus anschiesst und beim Erhitzen Bittermandelöl entwickelt. — Als Strecker auf ähnliche Weise das Glycin behandelte, bekam er ebenfalls eine neue Säure, welche als der Formel $C^4H^4O^6$ (= $C^4H^5NO^4 - NH^3 + 2\dot{H}$) entsprechend angesehen werden kann, und als er das Brucin auf dieselbe Weise prüfte, bekam er eine in Aether leichtlösliche ölartige Säure, welche leicht krystallisirbare

Salze bildet, und welche, wie er vermuthet, nach der Formel $C^{12}H^{12}O^{6}$ ($= C^{12}M^{12}NO^{4} - NH^{3} + 2\dot{H}$) zusammengesetzt ist.

Verhalten des Anilins gegen Jod.

Höffmann [1]) hat das Verhalten des Anilins gegen andere, theils einfache und theils zusammengesetzte Körper untersucht, nämlich gegen Jod, Cyan, Chlorcyan. Ich will hier mit dem Verhalten desselben gegen Jod anfangen.

Jod löst sich in dem Anilin unter Entwickelung von Wärme mit dunkelbrauner Farbe auf, und in der Lösung bilden sich nach einiger Zeit, wenn das Jod nicht im Ueberschuss angewandt worden ist, nadelförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, welche, nachdem sie durch Blutkohle von der braunen Mutterlauge gereinigt worden sind, bei der Analyse 57,53 HJ (berechnet = 57,59) geben, so dass sie also Anilin-Jodammonium = $C^{12}H^{4}AmJ$ sind. Ausser diesem Salz enthält die Mutterlauge freies Jod, ein in Säuren und Alkalien unlösliches, Jod-haltiges Zersetzungsproduct von Anilin, und die Jodverbindung

Jodanilin-Ammoniak, Jodanilin.

einer Jod-haltigen Base, welche *Jod-Anilin* genannt worden ist, welche aber vielleicht richtiger *Jodanilin-Ammoniak* heissen muss.

Behandelt man das Anilin mit seiner $1\frac{1}{2}$ fachen Gewichtsmenge Jod, so erstarrt die Masse bald zu einem Krystallteig, und vermischt man sie dann mit Salzsäure von 1,11 specif. Gewicht, so zersetzen sich die jodwasserstoffsauren Salze unter Abscheidung von dem schwer löslichen Jodanilin-Chlorammonium, während Anilin-Chlorammonium aufgelöst bleibt. Bei Anwendung einer stärkeren Säure wird auch das

---

1) Ann. der Ch. und Pharm. LXVII, 61. Chem. Soc. Quaterly Journal I, 269.

letztere Salz abgeschieden. Nachdem das Ungelöste mit Salzsäure ausgewaschen worden ist, reinigt man es von anhängendem Jod und dem braunen Jod-haltigem Zersetzungsproduct vom Anilin durch Auflösen und Behandeln der Lösung mit Blutkohle, worauf es beim Erkalten derselben in perlmutterglänzenden und der Benzoesäure ähnlich aussehenden Tafeln anschiesst, welche das Jodanilin-Chlorammonium sind. Aus der Lösung desselben fällt Ammoniak das Jodanilin-Ammoniak, welches von phosphorsaurem Kalk und einem fremden gelben Körper dadurch gereinigt wird, dass man es in Alkohol auflöst, worin die erwähnten Einmengungen unlöslich sind, und die davon abfiltrirte Lösung mit Wasser vermischt, wodurch sich das Jodanilin-Ammoniak in Gestalt einer weissen und reinen Krystallmasse niederschlägt. Wird dagegen die Alkohollösung verdunstet, so bekommt man es in Gestalt von gelben Oeltropfen, welche bald nachher krystallisiren. Das Jodanilin-Ammoniak wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	33,08	32,97
H^{6}	2,83	2,74
J	57,87	57,86
N	—	6,43,

und Hoffmann repräsentirt die Zusammensetzung mit der Formel $C^{12}\left.\begin{matrix}H^{6}\\J\end{matrix}\right\}N$, die aber wohl in $C^{12}H^{6}JNH^{5}$ = *ani*Ak umgesetzt werden muss. Hieraus folgt, dass sie sich dadurch gebildet hat, dass 2 Aequivalente Jod auf 1 Atom Anilin einwirkten, nach der Formel $C^{12}H^{7}N + J^{2} = C^{12}H^{5}JAmJ$.

Das Jodanilin-Ammoniak ist dem Chloranilin-Ammoniak ähnlich, sowohl in Betreff seines angenehmen

weinartigen Geruchs und brennend aromatischen Geschmacks, als auch in Rücksicht auf seine Löslichkeit in Alkohol, Aether, Holzalkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und in fetten und flüchtigen Oelen. Von Wasser wird es nur unbedeutend aufgelöst und die Lösung wirkt nicht auf Pflanzenfarben. Es krystallisirt nicht, wie Chloranilin-Ammoniak, in Octaedern, sondern in feinen, prismatischen Nadeln, schmilzt bei + 60° und erstarrt bei + 51°, verflüchtigt sich ohne Zersetzung in höhere Temperatur und destillirt leicht mit Wasserdämpfen über. Es färbt, gleichwie Anilin, Chloranilin und Bromanilin, Holz gelb. Mit chlorigsaurer Kalkerde giebt es jedoch nicht die dunkel violette Reaction, welche Anilin auszeichnet, sondern die Lösung färbt sich nur röthlich. Eine Lösung von Chromsäure wirkt nicht darauf ein, aber feste Chromsäure zersetzt es mit Heftigkeit. In der Luft verändert es sich bald, indem es dunkel und zuletzt schwarz wird, unter Abscheidung von Jod, aber dieser interessante Umstand ist nicht genauer studirt worden.

Die Salze von Jodanilin krystallisiren leicht und sie sind etwas weniger löslich, als die Anilinsalze. Anilin scheidet Jodanilin aus seinen Lösungen ab. Mit Ausnahme von Thonerde kann die Base kein anderes Oxyd aus seinen Salzlösungen ausscheiden, was aber mit Anilin der Fall ist. Mit schwefelsaurem Kupferoxyd bildet es einen gelblichen Niederschlag, der eine Doppelverbindung zu seyn scheint.

Jodanilin-Chlorammonium, $C^{12}H^{5}J Am Cl = ani Am Cl$, gab bei der Analyse 14,44 Chlorwasserstoffsäure (nach der Rechnung 14,31). Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, und die Lösung darin wird fast vollständig durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt. Aus

siedendem Wasser krystallisirt, das Salz in Blättern und dünnen Nadeln, die sich in Alkohol lösen, aber in Aether unauflöslich sind.

Jodanilin-Bromammonium ist dem vorhergehenden Salze vollkommen ähnlich.

Jodanilin-Bromammonium bildet eine strahlige Krystallmasse, die sich leicht auflöst und rasch zersetzt.

Schwefelsaures Jodanilin-Ammoniumoxyd *ani*$\dot{A}m\dddot{S}$, gab bei der Analyse als Mittelresultat 19,24 $\dot{H}\dddot{S}$ (nach der Rechnung = 18,32). Es krystallisirt in glänzenden Schuppen, und die Lösung desselben in Wasser scheint beim Kochen zersetzt zu werden, indem bei jeder Umkrystallisirung ein wenig von einem Körper erhalten wird, welcher in siedendem Wasser unlöslich ist.

Oxalsaures Jodanilin-Ammoniumoxyd, *ani*$\dot{A}m\ddot{C}$, gab bei der Analyse 17,37 Procent $\dot{H}\ddot{C}$ (nach der Rechnung = 17,08). Es krystallisirt in langen platten Nadeln, die sich in Alkohol und in Wasser schwer auflösen und in Aether unlöslich sind.

Salpetersaures Jodanilin-Ammoniumoxyd krystallisirt in haarfeinen Nadeln die sich leichter in Wasser auflösen, als die vorhergehenden Salze. Sie lösen sich leicht in Alkohol und in Aether auf. Die Lösung davon wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt.

Jodanilin-Ammonium-Platinchlorid, *ani*$AmCl + PtCl^2$, gab bei der Analyse 16,82 Kohlenstoff, 1,87 Wasserstoff und 23,2 — 23,07 Platin (nach der Rechnung C = 16,95, H = 1,64, Pt = 23,24). Es schlägt sich orangegelb und krystallinisch nieder, und kann mit Aether gewaschen werden.

Mit *Goldchlorid* giebt das Jodanilin-Chlorammonium einen scharlachrothen Niederschlag, welcher sich jedoch leicht zersetzt.

Kalium zersetzt das Jodanilin mit Heftigkeit schon beim gelinden Erwärmen, und dabei bilden sich Jodkalium und Cyankalium. Eine Lösung von Kali in Wasser oder in Alkohol übt keine Wirkung auf Jodanilin aus, selbst nicht im Sieden. Chlor bildet, wenn man es auf Jodanilin einwirken lässt, Trichloranilin und Chlorphenissäure, unter Entwickelung von Jod und Chlorjod. Aehnlich verhält sich Brom dagegen. Eben so, wie bei der Behandlung des Anilins, werden Chloranil und Chlorphenissäure gebildet, wenn man Jodanilin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt. Beim Kochen mit Salpetersäure wird Jod entwickelt und darauf schiesst Pikrinsalpetersäure aus der Flüssigkeit beim Erkalten in Schuppen an. Behandelt man eine Lösung von salpetersaurem Jodanilin-Ammoniumoxyd mit Kalium-Amalgam, so bildet sich Jodkalium, während Anilin regenerirt wird, aber der grössere Theil des Jodanilins erleidet dabei eine weitere Veränderung, bei welcher es in einen gelben, krystallinischen, aromatisch riechenden Körper verwandelt wird, welcher jedoch noch nicht genauer untersucht worden ist. Am besten kann daraus das Anilin wieder hergestellt werden, wenn man Zink in eine saure Lösung von schwefelsaurem Jodanilin-Ammoniumoxyd einstellt.

Verhalten des Anilins gegen Cyan.

Das *Verhalten des Anilins gegen Cyan*[1]) ist ganz verschieden von dem gegen Chlor und Jod. Das Cyangas wird von dem Anilin unter Entwickelung von Wärme absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich an-

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 159. Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 129.

fangs roth und darauf wird sie undurchsichtig, und es wird Cyanwasserstoffsäure entwickelt, während sich ein krystallinischer Absatz bildet. Dasselbe findet statt, wenn man das Anilin vorher in 5—6 Theilen Alkohol auflöst, aber in diesem Falle sind die Krystalle reiner. Diese Krystalle bestehen aus verschiedenen Körpern, ist aber das Einleiten des Cyangases so lange fortgesetzt worden, dass die Flüssigkeit stark nach Cyan riecht, so werden sie hauptsächlich von nur einem Körper ausgemacht, dem *Cyananilin*, welches nur in geringer Menge mit einem fremden Stoff verunreinigt ist.

Cyananilin-Ammoniak. Cyananilin.

Die gelben Krystalle werden etwas mit Alkohol gewaschen, dann in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei, je nach der Länge der Zeit, in welcher das Cyangas eingeleitet worden war, eine grössere oder geringere Quantität von einem rothen Krystallpulver ungelöst zurückbleibt. Setzt man nun Ammoniak zu der Lösung in Schwefelsäure, so schlägt sich Cyananilin nieder, wiewohl noch etwas gelblich gefärbt; aber durch ein oder mehrere Umkrystallisirungen mit siedendem Alkohol wird es in kleinen farblosen Blättern erhalten. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde die Zusammensetzung des Cyananilins oder, wie es richtiger genannt werden muss, des *Cyananilin-Ammoniaks* folgendermaassen gefunden:

	Gefunden						Mittel	Berechnet
C^{14}	70,77	71,14	70,06	70,15	70,69	70,84	70,60	70,58
H^7	6,48	6,19	6,02	6,31	6,26	6,18	6,24	5,88
N^2	24,45	23,40	—	—	—	—	23,77	23,54,

was mit der Formel $C^{14}H^7N^2 = CyC^{12}H^4Ak$ = *anil*CyAk = *cyanil*Ak übereinstimmt und ausweist, dass es dadurch gebildet worden ist, dass sich 1 Atom Cyan mit 1 Atom Anilin vereinigt hat.

Die Formel $C^{12}H^6N^2 = C^{12}H^5CyAk$, welche eine analoge Zusammensetzung mit dem Jodanilin voraussetzt, oder dass 1 Aequivalent Wasserstoff ausgetreten und dafür 1 Aequiv. Cyan eingetreten ist, erfordert folgende Procenten-Gehalte:

Kohlenstoff	71,18
Wasserstoff	5,08
Stickstoff	23,34.

Sie unterscheidet sich also zu sehr von den gefundenen Werthen, so wie sie auch durch andere Eigenschaften widersprochen wird, welche diese Verbindung und ihre Bildung auszeichnen.

Das Cyananilin löst sich schwierig in Alkohol, Aether, Holzspiritus, Benzol, fetten und flüchtigen Oelen, ist unlöslich in Wasser, schmilzt zwischen + 210° und 220° zu einem gelben Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. In höherer Temperatur wird es zersetzt und geschwärzt, während Anilin und Cyanammonium weggehen. Es verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Holzspäne färben sich nicht gelb, wenn man sie mit sauren Lösungen von dieser Basis befeuchtet, und chlorigsaure Kalkerde so wie auch eine verdünnte Lösung von Chromsäure üben keine Wirkung darauf aus.

Wird das Cyananilin längere Zeit mit Säuren behandelt, so verändert es sich unter Abscheidung von Anilin, während Cyan mit den Elementen von Wasser in Verbindung tritt, weshalb auch die Darstellung von schwer löslichen Salzen am besten glückt.

Cyananilin-Chlorammonium, *cyanil*AmCl, ist auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff analysirt worden. Man bereitet dieses Salz am besten auf die Weise, dass man Cyanilin in siedender

verdünnter Salzsäure auflöst und die gelbe Lösung im Sieden mit ihrem gleichen Volum starker Salzsäure vermischt, wodurch die Lösung farblos wird und das Salz in farblosen Krystallen abgeschieden wird, welche durch Waschen mit Aether gereinigt werden. Wird eine verdünnte Lösung dieses Salzes verdunstet, so zersetzt es sich in andere Producte. Das Salz löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, aber es ist fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. Die Lösung desselben schmeckt süss und Cyanilin fällt nieder, wenn man Anilinwasser zusetzt. In trocknem Zustande kann das Salz aufbewahrt werden, aber durch Feuchtigkeit wird es zersetzt, indem es in Wasser unauflöslich wird und andere Verbindungen bildet.

Cyananilin-Bromammonium, *cyanil*AmBr, ist auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Brom analysirt worden. Es krystallisirt noch leichter, als das vorhergehende Salz, durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure.

Cyananilin-Jodammonium ist den beiden vorhergehenden Salzen ähnlich, aber es zersetzt sich in der Luft mit äusserster Leichtigkeit unter Abscheidung von Jod.

Salpetersaures Cyananilin-Ammoniumoxyd, *cyanil* $\dot{\text{Am}}\ddot{\ddot{\text{N}}}$, gab bei der Analyse 46,27 — 46,48 Procent Kohlenstoff und 4,80 — 4,81 Poc. Wasserstoff (nach der Rechnung C = 46,15 und H = 4,39). Es schiesst beim Erkalten in langen Nadeln an, wenn man die Base in verdünnter siedender Salpetersäure auflöst. Es kann unzersetzt durch Auflösen in Wasser umkrystallisirt werden. Von kaltem Wasser wird es wenig aufgelöst, aber noch weniger von Alkohol und

Aether. Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet es ein krystallisirendes Doppelsalz.

Cyananilin-Ammonium-Platinchlorid wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Mittel	Berechnet
C^{14}	25,93	25,93	—	25,93	25,83
H^8	2,41	2,59	—	2,50	2,46
N^2	—	—	—		8,61
Cl^3	—	—	—		32,76
Pt	30,23	30,22	30,51	30,32	30,34,

so dass es der Formel *cyanil*AmCl + $PtCl^2$ entspricht. Es schlägt sich nicht nieder, wenn man verdünnte Lösungen von Cyananilin-Chlorammonium und Platinchlorid vermischt. Setzt man aber eine sehr saure und im Sieden gesättigte Lösung von dem ersteren Salze zu einer concentrirten Lösung von Platinchlorid, so schiessen beim Erkalten aus dem Gemisch gelbe Nadeln an, welche durch Waschen mit Aether gereinigt werden. Das Salz kann nicht durch Umkrystallisiren mit Wasser oder mit Alkohol gereinigt werden, weil es sich dabei zersetzt und dabei die Bildung von Ammonium-Platinchlorid veranlasst. — Fällt man eine Lösung von Cyananilin in Alkohol oder in Salzsäure mit Goldchlorid, wobei jedoch kein zu grosser Ueberschuss an Säure vorhanden seyn darf, so erhält man einen gelben Niederschlag, welcher *Cyananilin-Ammonium-Goldchlorid* ist = *cyanil*AmCl + $AuCl^3$, indem derselbe bei der Analyse 42,92 Proc. Gold gab, während die Rechnung 42,87 verlangt. Es löst sich in Aether auf und es kann daraus krystallysirt werden; war aber das Salz feucht vor seiner Lösung in Aether, so zersetzt es sich beim Verdunsten, indem Anilin-Goldchlorid gebildet wird.

Hoffmann hat auch die Einwirkung des Cyans

auf andre Basen studirt, und ich werde daher an ihren Orten die Verbindungen von Cyantoluidin und Cyancumidin aufführen, welche er dargestellt hat. Ausserdem hat er Nikotin und Leucolin mit Cyan behandelt, aber dabei Producte von anderer Beschaffenheit erhalten, indem sie weder krystallinisch sind noch basische Eigenschaften besitzen, und welche ausserdem noch nicht analysirt worden sind.

Einwirkung des Chlorcyans, Bromcyans und Jodcyans auf Anilin.

Ausser den vorhin angeführten Körpern hat Hoffmann [1]) auch die Einwirkung von Chlorcyan, Bromcyan und Jodcyan auf Anilin studirt. Bereitet man das Chlorcyangas auf die Weise, dass man Chlorgas über einen Ueberschuss von Cyanquecksilber leitet, und führt man das dann sich bildende Chlorcyangas in Anilin, so wird es unter Erhöhung der Temperatur absorbirt, die Flüssigkeit färbt sich dunkler, und allmälig setzt sich eine krystallinische Masse ab, welche zuletzt das Gasleitungsrohr verstopft, so dass dieses am Ende der Operation erwärmt werden muss, um die vollständige Einwirkung des Gases dadurch zu erleichtern. Dann ist jedoch die Masse nicht mehr krystallinisch, sondern das Anilin hat sich nun in einen festen, durchsichtigen, etwas braunen Körper verwandelt, welcher hauptsächlich von der Chlorverbindung eines Salzes ausgemacht wird, dessen Basis von Hoffmann *Melanilin* genannt worden ist, welche aber, wofern man darin Ammoniak im gepaarten Zustande anerkennt, *Melanilin-Ammoniak* heissen muss. Wird dieses Salz in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Kali ausgefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser aufgelöst, so erhält man

Melanilin-Ammoniak, Melanilin.

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 285. Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 129.

eine Lösung der Base, frei von einer vorher eingemengten fremden Verbindung, und die Base schiesst dann daraus in weissen Tafeln an. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde sie zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden				Mittel	Berechn.
C^{26}	73,44	74,01	73,72	73,85	73,75	73,93
H^{15}	6,36	6,53	6,55	6,21	6,41	6,16
N^{2}	19,75	—	—	—	19,75	19,91,

wonach das theoretische Atomgewicht (wenn H = 1) 211 ist, welches auch durch Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt wird, wonach es = 214 ist, so wie auch durch die des Goldsalzes, welche es = 211 gab. Die Formel $C^{26}H^{15}N^{2} = C^{12}H^{4}Ak + C^{12}H^{5}CyAk$ oder vielleicht besser *anil*Ak + *anil*AdCy = *melanil*Ak weist aus, dass die Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin nach folgendem Schema stattgefunden hat:

$$2C^{12}H^{7}N + C^{2}NCl = C^{26}H^{10}AmCl$$

Anilin Chlorcyan Melanilin-Chlorammonium.

Das Melanilin bildet weisse, harte Krystallblätter, welche, gleichwie auch die Salze desselben, in der Luft bald einen Stich ins Rothe bekommen. Die Krystalle schmecken bitter, schmelzen bei + 120—130° zu einem Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei 140—150° zersetzt es sich, wobei Anilin überdestillirt und eine schwachbraune amorphe Masse zurückbleibt. Das Melanilin löst sich wenig in kaltem aber etwas mehr in warmem Wasser, dagegen leicht in Aether, Alkohol, Holzgeist, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen. Es krystallisirt am besten und in dünnen breiten Nadeln aus einem siedenden Gemisch von Alkohol und Wasser. Es reagirt höchst schwach auf Pflanzenfarben.

Seine Salze färben Holzspäne nicht gelb, und Chromsäure übt nicht eher eine Wirkung darauf aus, als bei einem anhaltenden Kochen damit. Die Lösung desselben in Wasser fällt Eisensalze nicht und schwefelsaures Zinkoxyd nur schwach. Schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid bilden darin sich flockig abscheidende Doppelverbindungen. Die Salze des Melanilins werden durch Ammoniak gefällt, aber vollständiger durch Kali und Natron, und die dadurch entstehenden Niederschläge sind weiss und krystallinisch. Kohlensaure Alkalien scheiden aus den Salzen die Base unter Entwickelung von Kohlensäuregas ab.

Schwefelsaures Melanilin-Ammoniumoxyd, *melanil*$\dot{A}m\dddot{S}$, gab bei der Analyse 18,42 Proc. $\dot{H}\dddot{S}$ (die Rechnung verlangt 18,84 Proc.). Es krystallisirt in rhombischen Blättern, die sich zu Sternen vereinigen, löst sich schwierig in kaltem, aber leicht in siedendem Wasser. Es wird auch leicht von Alkohol und Aether aufgelöst.

Salpetersaures Melanilin-Ammoniumoxyd, *melanil*$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, gab bei der Analyse 56,57 Proc. Kohlenstoff und 5,17 Proc. Wasserstoff (die Rechnung setzt C = 56,93 und H = 5,10 voraus). Es krystallisirt in Nadeln, und es scheidet sich so vollständig aus seiner siedenden Lösung in Wasser beim Erkalten ab, dass sich die davon abgegossene Flüssigkeit durch Kali nur noch kaum trübt. Das Salz löst sich in siedendem Alkohol, aber wenig in Aether.

Saures oxalsaures Melanilin-Ammoniumoxyd, *melanil*$\dot{A}m\dddot{C}$ + $\dot{H}\dddot{C}$, gab bei der Analyse $\dot{H}\dddot{C}$ = 29,73, C = 60,35 und H = 5,20 (nach der Rechnung $\dot{H}\dddot{C}$ = 29,90, C = 59,80 und H = 4,98). Es ist dem

schwefelsauren Salze ähnlich, löst sich schwierig in kaltem Wasser und Alkohol, aber leichter im Sieden, und ist fast unlöslich in Aether. Beim Erhitzen entwickelt es gleiche Volumen Kohlenoxyd und Kohlensäure, während Anilin überdestillirt zugleich mit einem anderen sehr riechenden Körper, der auch beim Erhitzen von Cyananilin entwickelt wird. In dem Retortenhalse setzen sich strahlige Krystalle ab und in der Retorte selbst bleibt ein harziger Rückstand.

Die *phosphorsauren Salze* sind leicht löslich und schwierig zu krystallisiren, aber sie sind nicht genauer untersucht worden.

Melanilin-Chlorammonium, *melanil*AmCl, ist äusserst leicht auflöslich und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche allmählig krystallinisch wird. Es scheint bei dem Eintrocknen etwas Chlorwasserstoffsäure abzugeben und basisch zu werden.

Melanilin-Bromammonium, *melanil* AmBr, gab bei der Analyse 27,42 Proc. HBr (die Rechnung verlangt 27,30 Proc.). Es ist sehr leicht löslich, krystallisirt aber doch in sternförmigen Nadeln, und ist in concentrirter Bromwasserstoffsäure schwerer löslich, als in Wasser.

Melanilin-Jodammonium, *melanil*AmI, scheidet sich in Gestalt eines Oels ab, welches sich jedoch bald nachher in eine Krystallmasse verwandelt, wenn man die Base mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Es löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol. An der Luft wird es rasch zersetzt.

Melanilin-Fluorammonium ist krystallisirbar, löst sich leicht in Wasser, aber weniger in Alkohol.

Melanilin-Ammonium-Platinchlorid, *melanil*AmCl + $PtCl^2$, wurde zusammengesetzt gefunden aus

		Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{26}	37,21	—	—	—	—		37,39
H^{14}	3,65	—	—	—	—		3,35
N^{5}	—	—	—	—	—		10,09
Cl^{5}	25,49	—	—	—	—		25,52
Pt	23,49	23,59	23,33	23,53		23,48	23,65.

Es schlägt sich blassgelb und krystallinisch nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit noch orangegelbe Krystalle ab, welche dieselbe Zusammensetzung haben. Es löst sich ein wenig in Wasser, weniger in Alkohol, aber nicht in Aether.

Melanilin-Ammonium-Goldchlorid, *melanil*AmCl + $AuCl^{5}$, gab bei der Analyse als Mittel C = 28,61, H = 2,67 und Au = 35,71 (nach der Rechnung C = 28,32, H = 2,54 und Au = 35,71). Es setzt sich in goldglänzenden Nadeln ab, wenn man Goldchlorid zu einer nicht gar zu concentrirten Lösung von Melanil-Chlorammonium setzt. Es löst sich schwierig in Wasser auf, leichter in Alkohol und sehr leicht in Aether, und scheidet sich aus dem letzteren beim Concentriren in Gestalt von rubinrothen Oeltropfen ab, welche nach einiger Zeit in vierseitige Prismen übergehen.

Salpetersaures Silberoxyd-Melanilin-Ammoniak, $\dot{A}g\dddot{N}$ + 2 *melanil*Ak, gab bei der Analyse 17,61 Procent Silber (nach der Rechnung = 18,25). Es schlägt sich weiss nieder und befestigt sich wie ein Harz an den Wänden des Glases, wenn man eine Lösung von Melanilin in Alkohol zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt.

Quecksilberchlorid gibt in den Lösungen des Melanilins einen weissen Niederschlag, der sich in Salzsäure auflöst, und aus dieser Lösung schiessen lange

weisse Nadeln an, wenn man sie freiwillig verdunsten lässt.

Behandelt man das Anilin mit Bromcyan, so bildet sich Melanilin-Bromammonium, und bei der Einwirkung von Jodcyan wird Jodanilin hervorgebracht.

Verhalten des Chlors zu Melanilin.

Setzt man Chlorwasser im Ueberschuss zu einer Lösung von Melanilin-Chlorammonium, so schlägt sich eine harzige und unkrystallinische Masse nieder, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol auflöst, und welche weder saure noch alkalische Eigenschaften besitzt. Setzt man dagegen das Chlorwasser allmälig zu, so trübt sich die Flüssigkeit wohl, aber der gebildete Niederschlag löst sich beim Umschütteln wieder auf, und wird die Flüssigkeit filtrirt, wenn sich der Niederschlag nicht mehr wieder auflösen will, so schiessen daraus nach dem Verdunsten bis zur Krystallisation sternförmig gruppirte Nadeln an. War dabei die Verdunstung zu weit getrieben, so scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches nachher krystallisirt. Diese Krystalle sind die Chlorverbindung von einer Basis, welche Chlor enthält, und welche

Dichlormelanilin.

von Hoffmann *Dichloromelanilin* genannt worden ist. Diese Basis wird aus der Lösung der erwähnten Krystalle in Wasser durch Ammoniak niedergeschlagen in weissen Flocken, welche aus ihrer Lösung in Alkohol in Blättern anschiessen, die sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol, aber wenig in Wasser auflösen. Aus der Analyse des Platindoppelsalzes folgt, dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C^{26}H^{11}Cl^{2}N^{5} = C^{12}H^{2}Cl^{2}Ak$ $C^{12}H^{3}CyAk = dclmln Ak$ ausgedrückt wird, und dass die Bildung darin besteht, dass 2H aus dem Melanilin mit Chlor in Verbindung getreten sind und Chlorwasserstoffsäure gebildet haben, während der nun

dadurch an Wasserstoff ärmer gewordene Rest, vermuthlich von nur dem einen mit Cyan nicht gepaarten Gliede des Melanilins, mit anderen 2Cl einen neuen Ammoniak-Paarling hervorgebracht hat, der nachher einen Doppel-Ammoniak-Paarling bildet, welcher jedoch in Uebereinstimmung mit dem Melanilin selbst in derselben Kategorie zu Säuren steht, wie wir bereits gepaarte, z. B. Schwefelsäuren kennen, welche 2 Atome Schwefel enthalten, in der nämlich, dass sie nicht mehr als 1 Atom Säure sättigen, gleichwie jene Säuren mit 1 At. Base neutrale Salze bilden.

Dichloromelanilin-Ammonium-Platinchlorid, dclmln AmCl + $PtCl^2$, ist das einzige Salz, welches von dieser Base untersucht worden ist, und welches bei der Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	32,06	32,08
H^{12}	2,54	2,46
N^{3}	—	8,63
Cl^{3}	—	36,54
Pt	20,24	20,29.

Es schlägt sich orangegelb und krystallinisch nieder, wenn man Platinchlorid zu einer Lösung von Dichloromelanilin-Chlorammonium setzt, und welches dann leicht mit Aether rein gewaschen werden kann.

Brom verhält sich gegen Melanilin ähnlich wie Chlor. Setzt man Ammoniak zu einer auf analoge Weise, wie die vorhergehende, gebilde Lösung von *Dibromomelanilin-Bromammonium*, so schlägt sich *Dibromomelanilin* als weisse Salzmasse nieder, welche durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt und in weissen Schuppen erhalten wird, und deren Zusammensetzung mit der Formel $C^{26}H^{11}Br^{2}N^{3}$ = *dbrmln*Ak

ausgedrückt wird, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	42,37	42,67
H^{11}	2,80	3,00
Br^{2}	—	11,49
N^{3}	—	42,84.

Diese Base ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Diese Lösungen schmecken bitter. Beim Erhitzen für sich entwickelt sie ein farbloses Gas, welches sich zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt und nach einiger Zeit zu einer schwach gelb gefärbten Krystallmasse erstarrt, die Bromanilin ist, während in der Retorte eine harzige Masse zurückbleibt.

Dibromomelanilin-Chlorammonium, *dbrmln*AmCl, gab bei der Analyse 9,21 Proc. Chlorwasserstoffsäure (nach der Rechnung = 9,08). Es krystallisirt in weissen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Es löst sich schwierig in Wasser zu einem Oel, welches beim Erkalten krystallisirt.

Das *Platindoppelsalz* = *dbrmln* AmCl + $PtCl^{2}$ gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	27,45	27,28
H^{12}	2,32	2,09
Br^{2}	—	27,37
N^{3}	—	7,38
Cl^{3}	—	18,62
Pt	17,11	17,26.

Es krystallisirt beim Erkalten in schönen goldglänzenden Schuppen, wenn man die Lösung des vorhergehenden Salzes mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid in der Wärme versetzt. Es

ist fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aether, aber mehr in Alkohol.

Hofmann erwähnt zugleich einiger unvollständig erforschten Verhältnisse in Betreff des Einflusses, welchen Brom auf Melanilin-Chlorammonium ausübt, wobei er glaubt ein *Tribromomelanilin-Platinchlorid* dargestellt zu haben.

Dijodomelanilin.

Behandelt man eine Lösung von Melanilin-Chlorammonium mit einer Lösung von Jod in Alkohol im Ueberschuss, so schlägt sich eine schwarze zähe Masse nieder, während kaum eine Spur von einem basischem Product in der Lösung bleibt, und wendet man dabei das Jod in geringerer Quantität an, so bildet sich zwar weniger von der Harzmasse, aber in der Lösung bleibt dann nur unverändertes Melanin übrig. Leitet man dagegen Chlorcyangas in eine Lösung von Jodanilin in Aether, so entsteht sogleich ein krystallinischer Niederschlag von Jodanilin-Chlorammonium, und setzt man das Einleiten des Gases fort, so verschwinden die Krystalle wieder, und das Jodanilin verwandelt sich vollständig in eine durchsichtige Harzmasse, welche allmählig eine krystallinische Beschaffenheit annimmt, und welche nun grösstentheils von *Dijodomelanilin-Chlorammonium* ausgemacht wird. Dieses löst sich wenig in kaltem Wasser, und aus einer Lösung in siedendem Wasser setzt es sich in Gestalt von Oeltropfen ab, welche allmählig in Krystalle verwandelt werden.

Setzt man Ammoniak oder noch besser Kali zu einer Lösung des angeführten Salzes, so schlägt sich die Jodbase von diesem gepaarten Ammoniak nieder, welche Hoffmann *Dijodomelanilin* nennt. Sie ist weiss gefärbt und krystallisirt, wiewohl nicht so regelmässig, als die analogen Chlor- und Brom-Basen,

aus ihrer Lösung in Alkohol. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{26}H^{11}J^{2}N^{5}$ = *djmln*Ak, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	33,90	33,78
H^{11}	2,71	2,37
J^{2}	—	54,76
N^{5}	—	9,09.

Dijodmelanilin-Ammonium-Platinchlorid, djmln AmCl + $PtCl^{2}$, schlägt sich krystallinisch nieder und gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{26}	23,20	—	23,35
H^{12}	2,11	—	1,79
J^{2}	—	—	37,86
N^{5}	—	—	6,18
Cl	—	—	15,95
Pt	14,66	14,68	14,77.

Einwirkung der Salpetersäure auf Melanilin.

Das Melanilin giebt, wie wir gesehen haben, mit Salpetersäure ein krystallinisches Salz; wendet man aber einen grossen Ueberschuss von der Salpetersäure an, oder wählt man dazu rauchende Salpetersäure, oder auch Siedhitze beim Auflösen dieser Basis in der Säure, so bilden sich andere Producte, und man erhält theils eine neue Base, welche in schönen orangegelben, violett schillernden Krystallen anschiesst, und theils eine neue Säure, welche in gelben Prismen krystallisirt und mit Alkalien scharlachrothe Salze bildet. Hofmann hat zwar noch nicht speciell die sich hierbei darbietenden Verhältnisse verfolgt und beschrieben, aber er äussert darüber doch, dass dabei keine Nitro-Verbindung erhalten werde, welche

dem Dichlormelanilin entspricht, wie dieses der Fall ist, wenn man Nitronilanin, wie es Berzelius nennt (Hoffmann's Nitranilin) mit Chlorcyangas behandelt [1]).

Dinitromelanin.

Leitet man dagegen Chlorcyangas in eine Lösung von Nitronilanin in Aether, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, welcher ausser unveränderten Nitronilanin zwei neue Körper enthält. Behandelt man diesen Niederschlag im Sieden mit Wasser, so schmilzt er zu einem braunen Oel, welcher sich jedoch bedeutend in siedendem Wasser auflöst und aus diesem setzen sich dann beim Erkalten gelbe Nadeln von einem indifferenten Körper ab, welche nicht genauer untersucht wurden, während in der Flüssigkeit das salzsaure Salz von einer neuen Base aufgelöst bleibt, welche durch Ammoniak schwefelgelb niedergeschlagen wird und dann bald eine krystallinische Beschaffenheit annimmt. Durch Waschen mit siedendem Wasser, worin die neue Base unauflöslich ist, wird sie von eingemengtem Nitronilanin gereinigt. Hoffmann fand sie zusammengesetzt aus

1) Hier hat man sich daran zu erinnern, dass sich dieser Name auf Substitutions-Ansichten stützt, nämlich darauf, dass jedes Aequivalent Wasserstoff, welches aus der Formel von z. B. Anilin = $C^{12}H^{7}N$ austritt, durch $\ddot{\ddot{N}}$ ersetzt wird, und dass sich dadurch Nitro,- Dinitro-Anilin, u. s. w. bilden kann, gleichwie die Auswechslung desselben gegen Chlor die Bildung von Chloranilin, Dichloranilin, etc. veranlasst. — Ich kann hier zwar nicht in die theoretische Ansicht, welche einer solchen Nomenclatur zu Grunde liegt, eingehen, aber ich glaube, dass ein einmal von dem Entdecker gegebener Name nur mit der grössten Vorsicht von einem Andern verändert werden darf, besonders in einem Jahresberichte.

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	51,71	51,82
H^{11}	3,96	3,65
N^{5}		23,25
O^{8}		21,28,

so dass sie durch die Formel $C^{26}H^{11}N^{5}O^{8} = C^{28}H^{8}N^{4}O^{8}$ Ak = *dnmln*Ak ausgedrückt wird, während Hoffmann dafür die Formel $C^{26}\left\{\begin{matrix} H^{11} \\ \dots \\ 2\ddot{N} \end{matrix}\right\}N^{5}$ aufstellt. Ihre Bildung wird durch folgendes Schema erklärt:

$2C^{12}H^{6}N^{2}O^{4}$ +	$C^{2}NCl$ =	$C^{26}H^{12}N^{5}O^{8}Cl$.
Nitronilanin	Chlorcyan.	Dinitromelanilin-Chlorammonium.

Die Base, welche Hofmann *Dinitromelanilin* nennt, bildet eine schuppig krystallinische Masse, welche heller gefärbt ist, als Nitronilanin. Sie löst sich schwierig in Alkohol und noch schwieriger in Aether. Durch Wasser wird sie aus ihrer Lösung in Alkohol mit Goldglanz niedergeschlagen. Beim Erhitzen wird sie, gleichwie das Melanilin, zersetzt, wobei Nitronilanin überdestillirt, während eine braune Harzmasse ungelöst bleibt.

*Dinitromelanilin-Chlorammonium, dnmln*AmCl, gab bei der Analyse 10,82 Proc. Salzsäure (die Rechnung verlangt 10,81 Proc.). Es krystallisirt in glänzenden breiten Nadeln.

Das *Platindoppelsalz*, *dnmln*AmCl + $PtCl^{2}$, gab bei der Analyse 19,58 Proc. Platin (die Rechnung gibt 19,46 Proc.). Es ist gelb, krystallinisch, unbedeutend löslich in Wasser und unlöslich in Aether.

Das *Salpetersaure Salz* dieser Base ist schwer auflöslich.

Das *schwefelsaure Salz* ist leicht löslich und bildet eine weisse Krystallkruste.

Das *oxalsaure Salz* ist leicht löslich und krystallisirt in Körnern.

Dicyanmelanilin.

Eine gesättigte Lösung von Melanilin in Alkohol absorbirt Cyangas in bedeutender Menge, und nach einer gewissen Zeit schiessen daraus gelbliche Krystalle an, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber in siedenden Alkohol auflösen, und weiche rein erhalten werden, wenn man sie einige Male mit Alkohol umkrystallisirt. Ihre Zusammensetzung wurde folgendermaassen gefunden:

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{30}	68,67	68,72	68,01	67,98	68,34	68,44
H^{13}	5,29	5,15	5,12	4,83	5,13	4,94
N^{5}	—	—	—	—	—	26,62

$= C^{30}H^{18}N^{5} = Cy^{2} + C^{26}H^{18}N^{5} =$ *anil*CyAk + *anil*CyAdCy, und die Bildung dieser Verbindung beruht nur darauf, dass 2 Aequivalente Cyan mit 1 At. Melanilin in Verbindung getreten sind, und dass also die Bildungsweise derselben der des Cyanilins analog ist, weshalb sie von Hoffmann auch *Dicyanmelanilin* genannt wird. Dieser Körper bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, entwickelt beim Erhitzen Anilin und Cyanammonium, während ein harziger Körper in der Retorte zurückbleibt. Er löst sich in Säure auf und wenn man die Lösungen darin sogleich mit Ammoniak oder mit Kali versetzt, so schlägt sich unverändertes Dicyanmelanilin nieder; haben dagegen diese Lösungen einige Zeit gestanden, so haben sie sich schon nach einigen Minuten verändert, was besonders stattfindet, wenn man sie erwärmt, und z. B. aus der Lösung in Salzsäure setzt sich bald ein Krystallpulver ab, welches aber nicht die Chlorverbindung dieser Base ist. Löst man Dicyanmelanilin in siedendem Alkohol auf und setzt man

darauf Salzsäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, und beim Erkalten scheiden sich daraus weisse Nadeln von einem neuen Körper ab. Ausserdem bemerkt Hoffmann, dass das Verhalten des Dicyanilins sehr interessante Punkte darbiete, weshalb er beabsichtige, das Studium desselben in Zukunft weiter zu verfolgen.

Cyantoluidin.

Eine Lösung von Toluidin [1]) in Alkohol verhält sich nach Hoffmann [2]) gegen Cyangas ganz eben so, wie eine Lösung von Anilin in Alkohol. Nachdem das Einleiten des Gases einige Stunden lang fortgesetzt worden ist, scheidet sich eine Krystallmasse daraus ab, aus welcher man durch Salzsäure *Cyantoluidin* ausziehen kann. Dieses Cyantoluidin ist weniger löslich in Alkohol und Aether, als das Cyananilin, dem es im Uebrigen ähnlich ist. Die Zusammensetzung desselben müsste = $C^{14}H^{9}N^{2}$ = *tol*CyAk seyn.

Cumidin.

Nicholson [3]) hat eine neue künstliche Salzbase dargestellt und diese Cumidin genannt. Wird Cumol in rauchender Salpetersäure aufgelöst und die Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich Nitrocumol in Gestalt eines schweren Oels daraus ab. Löst man dieses Nitrocumol in Alkohol auf, sättigt diese Lösung mit Ammoniakgas und darauf mit Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefel daraus ab. Diese Behandlung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff wird abwechselnd wiederholt, bis alles Nitrocumol zersetzt

---

1) Das hierzu angewandte Toluidin war aus Steinkohlenöl dargestellt worden.

2) Chem. Soc. Quat. Journal, I, 170. Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 144.

3) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 2.

worden ist, und dann der Alkohol so wie das gebildete Schwefelammonium abdestillirt. Der Rückstand wird darauf mit Salzsäure behandelt, welche ihn mit Zurücklassung von Schwefel auflöst, und die davon abgeschiedene Lösung zur Krystallisation verdunstet. Die erhaltenen Krystalle, welche von der Chlorverbindung der neuen Base ausgemacht werden, werden in siedendem Wasser aufgelöst und mit Kali versetzt, wodurch nun die Base sich an der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines Oels abscheidet. Man reinigt sie auf die Weise, dass man sie destillirt, das Destillat mit Oxalsäure sättigt, die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet, die trockne Masse in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung mit Blutkohle behandelt, worauf dann das oxalsaure Salz beim Erkalten in farblosen Blättern anschiesst, welche, wenn man sie in Wasser löst und die Lösung mit Kali ausfällt, das Cumidin in Gestalt eines Oels liefern, welches endlich durch Behandeln mit Chlorcalcium und Rectification rein erhalten wird.

Das Cumidin wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	79,82	80,00
H^{13}	9,66	9,63
N	10,67	10,37,

$= C^{18}H^{13}N = C^{18}H^{10}Ak =$ *cum*Ak. Das danach berechnete Atomgewicht ist durch die Bestimmung des Gehalts an Platin in dem Platindoppelsalze controlirt worden. Die Bildung des Cumidins wird durch folgendes Schema erklärt:

$$C^{18}H^{11}NO^{4} + 6HS = C^{18}H^{13}N + 4\dot{H} + 6S$$

Nitrocumol Cumidin.

Das Cumidin bricht das Licht sehr stark, hat ei-

nen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack, krystallisirt in vierseitigen Tafeln beim Erkalten, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Holzspiritus und fetten Oelen, aber nur unbedeutend in Wasser. Die Lösung reagirt nicht auf Reactions-Papiere. Es verdunstet, wiewohl langsam bei gewöhnlicher Temperatur, und lässt auf Papier einen Fettfleck, der jedoch mit der Zeit wieder verschwindet. Sein specif. Gewicht ist 0,9526 und es siedet bei + 225°. Das Cumidin ist im reinen Zustande fast farblos, aber es wird in der Luft bald dunkel, färbt, gleichwie Anilin und Toluidin, Holz, aber mit chlorigsaurer Kalkerde wird nicht die Reaction erhalten, welche Anilin charakterisirt. Aus Eisenchlorid scheidet es Eisenoxyd ab, aber die Salze von Zink und Thonerde werden nicht dadurch gefällt.

Die Salze des Cumidins krystallisiren leicht und sind im Allgemeinen farblos. Sie lösen sich leicht in Wasser, aber noch leichter in Alkohol, und die Lösungen derselben reagiren etwas sauer.

Schwefelsaures Cumidin-Ammoniumoxyd, cum$\dot{A}m\ddot{S}$, gab bei der Analyse C = 58,66, H = 7,94 und $\ddot{S}$ = 27,77 (nach der Rechnung C = 58,70, H = 7,60 und $\ddot{S}$ = 21,74). Es ist schwer löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen bis zu + 100° erkennt man daran den eigenthümlichen Geruch des Cumidins.

Salpetersaures Cumidin-Ammoniumoxyd, cum$\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, gab bei der Analyse C = 54,5, H = 7,37 (nach der Rechnung C = 54,54 und H = 7,07). Es krystallisirt in Nadeln, löst sich in Wasser und in Alkohol, und wird nicht bei + 100° zersetzt.

*Cumidin-Chlorammonium, cum*AmCl, gab bei der

Analyse C = 62,94, H = 8,34 und Cl = 20,67 (nach der Rechnung C = 62,97, H = 8,17 und Cl = 20,69). Es krystallisirt in grossen Prismen, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt sich dann.

Cumidin-Ammonium-Platinchlorid, *cum*AmCl + $PtCl^2$, gab bei der Analyse C = 31,33, H = 4,48 und Pt = 28,93 (nach der Rechnung C = 31,65, H = 4,12 und Pt = 28,90). Es schiesst beim Erkalten in langen gelben Nadeln an, wenn man eine warme Lösung von Cumidin-Chlorammonium mit Platinchlorid versetzt. Durch siedendes Wasser wird es zersetzt. Setzt man einige Tropfen Alkohol zu einer grösseren Quantität von diesem Salz, so löst dieses sich darin auf, aber bald darauf scheidet es sich in dunkelrothen Oeltropfen daraus wieder ab, welche beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren und orangegelbe Krystalle geben. Bei + 100° wird es dunkler, aber es zersetzt sich nicht.

Die Verbindungen mit Brom, Jod und Fluor, so wie die Salze von Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure und Weinsäure krystallisiren leicht. Die Oxalsäure giebt sowohl ein saures als auch ein neutrales Salz.

Mit Palladiumchlorid wird ein Doppelsalz erhalten, welches dem Platindoppelsalz sehr ähnlich ist.

Eine Lösung des Cumidins in Alkohol wird durch Goldchlorid mit violetter Farbe gefällt, dunkler als Kupfereisencyanür, und der Niederschlag löst sich in mehr Alkohol auf.

Quecksilber-Chlorid und -Cyanid geben krystallinische Niederschläge mit Cumidin, welche durch siedendes Wasser zersetzt werden.

Mit salpetersaurem Silberoxyd bildet sich eine

Doppelverbindung, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd wird ein schön grüner Niederschlag erhalten.

Kalium verwandelt sich beim Erhitzen in Cumidingas in Cyankalium. Von Salpetersäure wird das Cumidin mit Purpurfarbe aufgelöst, und Wasser scheidet aus der Lösung einen flockigen Körper ab, welcher eine Säure zu seyn scheint. Chromsäure wirkt heftig darauf ein, aber ohne dass sich die Masse entzündet. Brom bildet damit Bromwasserstoffsäure und verwandelt das Cumidin in eine feste Masse, die in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether auflöst, und daraus in langen Nadeln anschiesst, welche wahrscheinlich ein Tribromocumidin $= C^{18}H^{10}NBr^{3}$ sind. Ein Gemisch von chlorsaurem Kali und Salzsäure verwandelt das Cumidin in eine braune Masse, welche wie Chlorophenissäure riecht, und welche beim Behandeln mit Alkohol einen krystallinischen Körper ungelöst zurücklässt, welcher dem Chloranil ähnlich ist. Chlorkohlenoxyd verwandelt das Cumidin in eine Krystallmasse, die sich in Alkohol auflöst und daraus in Nadeln anschiesst. Das Cumidin löst sich in Schwefelkohlenstoff unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, und Wasser fällt aus der Flüssigkeit nach einiger Zeit ein Oel aus, welches bald nachher fest wird, und aus einer Lösung in Alkohol in Nadeln anschiesst. Bei der Destillation von oxalsaurem Cumidin geht eine etwas krystallinische Masse über, welche sich schwierig in Alkohol auflöst, und welche wahrscheinlich Oxcumamid ist.

Nitrocumin

Behandelt man nach Zinin's Methode die Lösung von Nitrocumol, $C^{18}H^{11}NO^{4}$ und von Binitrocumol, $C^{18}H^{10}N^{2}O^{8}$, mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak, so bilden sich eigenthümliche Basen, welche Ca-

hours [1]) dargestellt hat, und von denen die eine, welche folgendermaassen zusammen gesetzt gefunden wurde:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	59,79	60,0
H^{12}	6,63	6,7
N^{2}	15,71	15,6
O^{4}	—	17,7,

von ihm mit der Formel $C^{18}\overset{H^{12}}{\underset{\ddot{\ddot{N}}}{}} N$ ausgedrückt wird, welche aber deutlich eine dem Nitronilanin analog zusammen gesetzte Verbindung ist $= C^{18}H^{9}O\ddot{\ddot{N}}Ak$ $=$ *nicum*Ak. Cahours nennt sie *Nitrocumin.* Sie bildet gelbe Schuppen, welche unter $+ 100^{0}$ schmelzen und darauf beim Erkalten krystallinisch erstarren. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und in Aether. In höherer Temperatur destillirt sie grösstentheils unverändert über, wiewohl sich dabei etwas davon zersetzt. Sie reagirt schwach alkalisch auf Reactions-Papier, und neutralisirt Säuren vollständig.

Nitrocumin-Chlorammonium, *nicum*AmCl $+ 2\dot{H}$, krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in seideglänzenden Nadeln.

Das *schwefelsaure Salz*, *nicum*$\dot{A}m\dddot{S}$, krystallisirt in langen Prismen.

Die Salze von Oxalsäure und Salpetersäure schiessen in asbestähnlichen Nadeln an.

Das Platindoppelsalz krystallisirt in orangegelben Nadeln. Alle Salze dieser Basis verändern sich rasch in der Luft und werden dabei grünblau.

Brom wirkt heftig auf das Nitrocumin ein und

---

1) Compt. rend. XXVI, 315.

bildet dabei eine krystallinische Verbindung, welche basische Eigenschaften besitzt. Durch die Einwirsung von Chlorbenzoyl wird bei + 50 — 60° ein Körper hervorgebracht, welcher nach dem Waschen mit saurem, darauf mit alkalischen und zuletzt mit reinem Wasser sich leicht in siedendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten in Nadeln anschiesst, welche nach der Formel $C^{32}H^{16}N^{2}O^{6} = C^{18}H^{9}O\ddot{N}H^{2}N + C^{14}H^{5}O^{2}$ = *nicum*Ad$\ddot{B}$z zusammengesetzt sind, so dass sie also der Benzamid-Verbindung des Nitrocumidins entsprechen.

Chlorcinnamyl und Chlorcumyl sollen nach Cahours die Bildung analoger Verbindungen veranlassen, wenn man damit das Nitrocumin behandelt.

Cyancumidin. Sättigt man eine Lösung des Cumidins in Alkohol mit Cyangas, so erhält man nach Hoffmann[1]) lange Nadeln, welche durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt werden können. Die auf diese Weise hervorgebrachte Verbindung wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	74,33	74,53
H^{15}	8,32	8,07
N^{2}	17,35	17,40

$= C^{20}H^{15}N^{2} = Cy + C^{18}H^{13}N$. Sie ist also auf die Weise gebildet, dass sich 1 Atom Cumidin mit 1 Doppelatom Cyan vereinigt hat. Das Cyancumidin giebt mit Salzsäure eine äusserst schwer lösliches Salz.

Flavin. Zufolge einer kurzen Mittheilung wird nach Laurent und Chancel[2]) ein eigenthümliches nicht flüch-

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 170.
2) L'Institut, 1848. p. 95.

tiges Alkali erhalten, welches sie *Flavin* nennen, wenn man Binitrobenzon mit Hydrothionammoniak behandelt. Im nächsten Jahresberichte werde ich wohl Gelegenheit haben, genauer darüber zu berichten.

Petinin.

Anderson[1]) hat eine Untersuchung derjenigen Körper angefangen, welche bei der trocknen Destillation von Thierstoffen gebildet werden, und wobei er als Material das sogenannte Knochenöl anwandte, welches in Beinschwarz-Fabriken in grosser Menge gewonnen wird. Das rohe Oel wurde in Quantitäten von 15 Pfund in geräumigen eisernen Retorten rectificirt, wobei anfangs Wasser und Ammoniak übergingen, worauf ein flüchtiges Oel folgte. Nachdem $\frac{2}{3}$ übergegangen waren, kam ein weniger flüchtiges Oel, welches für sich aufgefangen wurde. Nach beendigter Destillation blieb eine voluminöse Kohle in der Retorte zurück. Die mehr oder weniger flüchtigen Oele enthalten verschiedene Basen, und werden besonders aufgefangen. In dem flüchtigeren Theil kann man die Quantitäten von den darin vorhandenen Basen auf $\frac{3}{4}$ Procent vom Gewicht des rohen Oels schätzen. Der weniger flüchlige Theil davon ist dagegen an Basen reicher und er enthält davon ungefähr 2 — 3 Procent vom Gewicht des rohen Oels.

Anderson bemerkt hierbei, dass mehrere verschiedene Basen in den verschiedenen Destillaten enthalten sind. Aber er hat als Anfang nur den Theil genauer studirt, welcher in dem flüchtigeren Oel enthalten ist. Vermischt man diese Portion mit Schwefelsäure, die mit 10 Theilen Wasser verdünnt worden ist, und schüttelt man sie damit 1 — 2 Wochen

1) Transact. of the R. Soc. of Edinb. XVI. Phil. Mag. XXXIII, 174.

lang, so werden die Basen, besonders wenn man die Behandlung mit Säuren wiederholt, aus dem Oel ausgezogen, und man erhält eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche ausser den Basen ein nicht basisches Oel und Pyrrhol enthält. Die Flüssigkeit wird nun mit mehr Schwefelsäure versetzt und erwärmt, wobei das Pyrrhol weggeht und eine Harzmasse abgesetzt wird. Die von dieser Masse abfiltrirte Lösung wird mit einem Alkali oder mit Kalk vermischt und einer Destillation im Oelbade unterworfen, wobei zuerst eine wasserklare Flüssigkeit übergeht, und darauf ein Oel, welches sich jedoch in der überdestillirten Flüssigkeit auflöst. Am Ende geht ein in Wasser unauflösliches Oel über, welches besonders aufgefangen wird.

Setzt man nun Kali im Ueberschuss zu dem Destillat, so werden die Basen in Gestalt eines Oels abgeschieden. Werden diese dann gesammelt und noch einmal der Destillation unterworfen, so geht wieder zunächst Ammoniak weg, dann fängt die Flüssigkeit an zu kochen bei + 71°, wobei ein klares Oel übergeht, bis der Siedepunkt auf + 100° gestiegen ist, welcher sich dann rasch erhöht bis zu + 115°,5, zwischen welcher Temperatur und + 121° eine bedeutende Quantität Oel überdestillirt. Eine andere bedeutende Quantität von einem Oel destillirt zwischen + 131 — 137°, worauf die Destillation bedeutend nachlässt, bis die Flüssigkeit + 151° warm geworden ist. Alle Destillate, welche vor und bei dieser Temperatur übergehen, sind leicht löslich in Wasser, aber nachdem die Temperatur auf + 179° gestiegen ist, so gehen Körper über, welche sich nur in einer bedeutenden Quantität Wasser auflösen.

Der flüchtigste Theil von dem so zuletzt erhalte-

nen Destillat ist der Gsgenstand von **Andersons** specielleren Untersuchungen gewesen. Man reinigt ihn von eingemengtem Ammoniak durch wiederholte Rectificationen, worauf man ein Destillat hat, welches bei + 79°,5 siedet und welches ein eigenthümliches flüchtiges Alkali ist, welches den Namen *Petinin* (von *πετειγος*, flüchtig) erhalten hat. Nach einer neuen Rectification über Kali im Wasserbade hat das Petinin folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C^8	66,66	66,68
H^{10}	13,97	13,88
N	—	19,44,

mit einem Atomgewicht von 900, welches darauf durch Bestimmung des Gehalts an Platin in dem Platindoppelsalze controlirt wurde, wobei sich das nach den Resultaten von 3 Versuchen als Mittel berechnete Atomgewicht zu 898,5 herausstellte. Die Formel dafür ist = $C^8H^{10}N$ = *pet*Ak.

Das Petinin ist eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht, sehr übel, widrig und aromatisch riecht, ähnlich wie faule Aepfel, und brennend schmeckt. Es kocht bei + 79°,5, ist leichter als Wasser, löst sich leicht in Wasser, Aether und in Oelen auf, so wie auch in verdünnter, aber nicht in concentrirter Kalilauge. Es fällt Eisenoxyd aus seinen Salzlösungen, so wie es auch Kupfersalze fällt und im Ueberschuss das ausgefällte Oxyd wieder auflöst.

Die Salze des Petinins krystallisiren leicht und färben sich nicht in der Luft. Die Salze mit flüchtigen Säuren können unverändert sublimirt werden.

Schwefelsaures Petinin-Ammoniumoxyd wird auf die Weise erhalten, dass man die Säure mit der Base

sättigt. Es verliert Petinin beim Verdunsten, und aus der bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Flüssigkeit krystallisirt ein *saures Salz* in Blättern, welche leicht zerfliessen.

Salpetersaures Petinin-Ammoniumoxyd sublimirt sich zu feinen wolleähnlichen Krystallen.

Petinin-Chlorammonium ist sehr leicht löslich in Wasser und lässt sich zu Nadeln sublimiren.

Petinin-Ammonium-Platinchlorid, petAmCl + $PtCl^2$, wurde folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^8	16,93	17,26
H^{11}	4,17	3,96
N	—	5,04
Cl^3	—	38,29
Pt	35,46	35,45.

Es schlägt sich mit blassgelber Farbe nieder, wenn man die concentrirten Lösungen von Petinin-Chlorammonium und Platinchlorid vermischt. Es kann durch Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt werden, woraus sich das Salz in Gestalt von goldgelben Blättern absetzt. Es löst sich leicht in siedendem Wasser, und wird dabei nicht zersetzt. Alkohol löst es ebenfalls auf.

Setzt man Petinin zu Quecksilberchlorid, so bekommt man einen weissen Niederschlag, welcher aus seiner Lösung in warmem Wasser krystallisirt. In Alkohol ist er leichter, als in Wasser, löslich und er krystallisirt daraus in silberähnlichen Blättern. Durch Kochen mit Wasser wird er zersetzt, wobei Petinin abgeschieden wird und sich ein weisses Pulver absetzt. Er löst sich leicht in kalter Salzsäure auf.

Mit Goldchlorid giebt Petinin einen blassgelben

Niederschlag, welcher sich nicht im Sieden auflöst, und welcher nicht krystallinisch ist.

Von concentrirter Salpetersäure scheint das Petinin nur schwierig zersetzt zu werden. Unterchlorigsaure Kalkerde zersetzt dasselbe sogleich, wobei sich ein höchst reizender Geruch entwickelt. Tropft man Bromwasser in eine Petininlösung, so schlägt sich ein gelbes Oel nieder, welches in Säuren unlöslich ist, und welches nach Anderson's Vermuthung Tribrompetinin ist. In der Flüssigkeit ist dann Petinin-Bromammonium enthalten.

Picolin.

In dem Theil des Destillats, welcher bei der Destillation zwischen + 132° — 137° überging, fand Anderson eine bedeutende Quantität von der Base, welche er schon früher im Steinkohlenöl entdeckt und *Picolin* genannt hatte. Der Verf. analysirte sowohl dieses reine Picolin als auch das Platindoppelsalz davon, und er glaubt, dass das Knochenöl mehr Picolin enthalte, als das Steinkohlenöl.

Ausserdem hat Anderson Anilin im Knochenöl gefunden, und er verspricht, diese schönen Untersuchungen in Zukunft fortzusetzen.

Carbothialdin.

Setzt man Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Aldehyd-Ammoniak in Alkohol, so setzen sich nach einigen Minuten weisse glänzende Krystalle ab, welche durch Waschen mit Alkohol rein erhalten werden und welche ein eigenthümlicher Körper sind, den Redtenbacher[1]) und Liebig *Carbothialdin* genannt haben.

Dieser Körper ist fast unauflöslich in Wasser und kaltem Aether, schwer löslich in kaltem, aber leicht löslich in warmem Alkohol, und er schiesst daraus

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 43.

unverändert wieder an. Er soll die Eigenschaften einer Base haben, wiewohl nur in einem schwachen Grade. Von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird er sogleich aufgelöst, und er scheidet sich daraus in krystallinischer Form unverändert wieder ab. Lässt man aber diese Lösung eine Zeitlang stehen, so setzt sich daraus ein weissgelber und in Wasser unlöslicher Teig ab. Durch Kochen mit Salzsäure zerfällt er in Salmiak, Schwefelkohlenstoff und in Aldehyd. Setzt man zu seiner Lösung in Alkohol Oxalsäure und dann Aether, so scheidet sich daraus oxalsaures Ammoniumoxyd ab. Silbersalze bilden darin einen schwarzgrünen Niederschlag, welcher bald nachher in Schwefelsilber übergeht. Quecksilberchlorid scheidet daraus gelbweisse, käseähnliche Flocken ab. Kupfersalze geben einen dicken grünen Niederschlag. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^5	36.87	37,04
H^5	6,39	6,17
N	17,16	17,28
S^2	39,64	39,51,

was mit der Formel $C^5\ ^5NS^2$ übereinstimmt, aber das Atomgewicht desselben hat noch nicht durch die Analyse von irgend einer seiner Verbindungen controlirt werden können. Inzwischen scheint seine Bildung durch folgendes Schema erklärt werden zu können:

$C^4H^7NO^2$	$+\ CS^2$	$-\ \dot{2}H$	$=\ C^5H^5NS^2$
Aldehyd-Ammoniak.	Schwefelkohlenstoff.	Wasser.	Carbothialdin.

Indifferente Körper. Amidulin.

Schulze [1]) hat mit dem Namen *Amidulin* einen Körper bezeichnet, welcher eine Modification von der

1) Journ. für pract. Chem. XLIV, 178.

Stärke ist, und welcher einen Uebergang von dieser zu dem Inulin oder zu Dextrin bildet. Er ist ein Uebergangsglied, welches bei der Verwandlung der Stärke in Dextrin gebildet wird, und welches sich durch seine leichte und vollkommene Löslichkeit in warmem Wasser characterisirt, woraus es sich aber beim Erkalten nach längerer oder kürzerer Zeit wieder absetzt, weil es in kaltem Wasser unauflöslich ist. Von dem Inulin unterscheidet es sich sowohl durch sein Verhalten gegen Jod, als auch dadurch, dass es beim Kochen seiner Lösung in Wasser nicht in Zucker übergeht. Seine Lösung in Wasser dreht die Polarisations-Ebene nach Rechts. Dieses Amidulin wird erhalten, wenn man das Kochen eines Gemisches von Stärke, Wasser und Schwefelsäure unterbricht, so bald sich die erstere aufgelöst hat, worauf es sich nach dem Sättigen der Flüssigkeit in der Wärme mit kohlensaurem Kalk aus der filtrirten Flüssigkeit beim Erkalten in Flocken absetzt, wenn man sie ruhig stehen lässt. Seine Zusammensetzung ist dieselbe wie die der Stärke.

Reifen der Früchte.

Fremy[2]) hat nun seine Untersuchungen über das Reifen der Früchte in ihren Einzelheiten genauer bekannt gemacht, worüber ein Theil derselben schon im vorigen Jahresberichte, S. 334, mitgetheilt worden ist. Er hat dabei hauptsächlich diejenigen Körper berührt, welche das bis jetzt sogenannte *Pektin* betreffen.

Pektose.

In dem Fleisch der reifen Früchte, so wie auch in gewissen fleischigen Wurzeln, als Möhren, Rüben, u. s. w. enthält die Cellulose einen in Wasser, Alkohol und in Aether unlöslichen Körper, welchen Fremy

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 5.

Pektose nennt, und welcher nicht von der Cellulose befreit werden kann. Von Säuren, unter welchen die Essigsäure jedoch eine Ausnahme macht, wird er in der Wärme in *Pektin* verwandelt, was nicht mit der Cellulose stattfindet. In der Kälte kann ihn aber auch Salzsäure nicht in Pektin umsetzen. Das Vorhandenseyn der Pektose ist es, wovon die Härte der Früchte abhängt, auch ist es das Streben derselben, sich beim Kochen mit Kalk-haltigem Wasser mit Kalk zu vereinigen, welches dieselbe Härte veranlasst. Durch fortgesetztes Kochen oder durch das Reifen der Früchte geht die Pektose in Pektin über.

Pektin.

Das *Pektin* findet sich nur in solchen Früchten, welche zu reifen anfangen. Es wird hauptsächlich durch den gleichzeitigen Einfluss von Citronensäure und Aepfelsäure und den der Wärme gebildet. Presst man aus unreifen Aepfeln den Saft aus, so findet man kein Pektin darin, kocht man ihn aber einige Augenblicke mit der Frucht, so entsteht Pektin und die Flüssigkeit wird schleimig. Schlägt man das Pektin aus einem ausgepressten Saft durch Alkohol nieder, so erhält man es verunreinigt mit Dextrin, äpfelsaurem Kalk, einem albuminartigen Körper, so wie mit den Ammoniaksalzen von Pektinsäuren und anderen Säuren, wozu ausserdem noch Verbindungen von Schwefelsäure und Oxalsäure kommen, soweit diese vorher in der Flüssigkeit vorhanden sind. Alle diese Verbindungen sind in dem Pektin älterer Chemiker gefunden worden. Fremy bereitet das reine Pektin auf folgende Weise: Aus dem aus reifen Birnen ausgepressten Saft wird der Kalk durch Oxalsäure niedergeschlagen, so wie darauf der albuminartige Körper durch eine concentrirte Lösung von Gerbsäure. Dann wird Alkohol zugesetzt, welcher

das Pektin in langen gelatinösen Fäden ausfällt, welche mit Alkohol gewaschen und wiederholt abwechselnd in Wasser aufgelöst und durch Alkohol wieder niedergeschlagen werden, bis sie nicht mehr auf Zucker oder Oxalsäure reagiren, worauf man nun reines Pektin hat. Auf seine Reinheit wird es dadurch geprüft, dass man seine Lösung in Wasser mit Barytwasser vermischt, aufkocht und den gefällten pektinsauren Baryt abfiltrirt, wenn nämlich dann die Flüssigkeit keinen organischen Körper mehr enthält.

Das Pektin ist weiss, in Wasser löslich, unkrystallisirbar, reagirt neutral auf Reactionspapiere, wird aus einer verdünnten Lösung in Wasser durch Alkohol gallertartig niedergeschlagen, aber in Fäden, wenn die Lösung concentrirt ist. Es giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, wofern nicht Parapektin darin enthalten ist, was häufig stattfindet, aber basisches essigsaures Bleioxyd giebt einen reichlichen Niederschlag. Die Lösung des Pektins übt auf polarisirtes Licht keine rotatorische Einwirkung aus. Es verändert sich leicht durch Einwirkung anderer chemischer Agentien. Fremy hat es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{64}	39,71	39,51	40,54	40,67
H^{48}	5,49	5,55	5,47	5,08
O^{64}	54,80	54,94	53,99	54,25,

und er repräsentirt demnach die Zusammensetzung desselben mit der Formel $C^{64}H^{48}O^{64}$ [1]).

1) Fremy giebt an, dass er selten oder niemals so reine Stoffe bei diesen Untersuchungen erhalten habe, dass sich nicht nach dem Verbrennen derselben ein geringer Gehalt an unorganischen Einmengungen gezeigt hätte. Demnach bemerkt er, dass er dafür eine gehörige Correction gemacht habe; auf welche Weise?

Wird das Pektin nach anderen Methoden, besonders aus Möhren bereitet, so bildet es oft mit Wasser eine Gelée, während die Lösung des reinen Pektins gummiartig ist. Dieses rührt von einer Verunreinigung mit Pektinsäure oder mit Ammoniaksalzen her, wovon das so erhaltene Pektin noch nicht gereinigt werden konnte.

Parapektin. Kocht man die Lösung des Pektins in Wasser mehrere Stunden lang, so verliert es seine gummiartige Beschaffenheit und geht in *Parapektin* über, welches sich nur durch seine Fällbarkeit mit neutralem essigsaurem Bleioxyd von dem Pektin unterscheidet. Nach dem Trocknen bei + 100° hat es dieselbe Zusammensetzung wie Pektin, aber bei + 140° verliert es 2 Atome Wasser, so dass es nach Fremy nun der Formel $C^{64}H^{46}O^{62}$ entspricht, indem er bei der Analyse folgende Resultate bekam:

	Gefunden					Berechnet
C^{64}	41,97	42,42	43,77	42,88	41,51	41,48
H^{46}	5,98	5,53	5,41	5,68	5,48	4,97
O^{62}	52,05	52,05	50,82	51,44	53,01	53,55.

Das Parapektin scheint sich mit Bleioxyd in 2 Verhältnissen vereinigen zu können, nämlich zu $\dot{P}b\dot{H}C^{64}H^{46}O^{62}$, worin 11,9 Proc. Bleioxyd gefunden wurden, während die Rechnung 10,6 Proc. giebt, und zu $Pb^2C^{64}H^{46}O^{62}$ worin 18,8 bis 19,6 Proc. Bleioxyd gefunden wurden, während die Rechnuug 19,4 Proc. verlangt. Es scheint sich selbst mit noch mehr Bleioxyd vereinigen zu können. Eine Analyse des Parapektin-Bleioxyds mit 2 Atomen Bleioxyd gab für das wasserfreie Parapektin die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C^{64}	41,95	41,18
H^{46}	5,42	4,97
O^{62}	52,63	53,85

$= C^{64}H^{46}O^{62}$.

Metapektin.

Kocht man das Parapektin mit einer verdünnten Säure, so setzt es sich in einen neuen Körper um, welcher *Metapektin* genannt worden ist, und welcher sehr saure Eigenschaften besitzt, so dass er Lackmus-Papier röthet. Es ist löslich in Wasser, unkrystallisirbar, unlöslich in Alkohol, und bildet beim Behandeln mit Basen die pektinsauren Salze. Die Lösung desselben in Wasser fällt Chlorbarium, was weder mit Pektin noch mit Parapektin der Fall ist. Nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ ist es isomerisch mit Pektin, aber durch Trocknen bei $+ 140^0$ verliert es 2 Atome Wasser, und es ist dann eben so zusammengesetzt, wie das bei derselben Temperatur getrocknete Parapektin. Bei der Analyse wurden nämlich folgende Resultate erhalten:

	Getrocknet bei $+ 140^0$	Im Bleisalze		Berechnet
C^{64}	41,85	41,42	42,17	41,48
H^{46}	5,58	5,60	5,44	4,97
O^{62}	52,57	52,98	52,44	53,55,

welche also der Formel $C^{64}H^{46}O^{62}$ entsprechen.

Das Bleisalz wurde nach der Formel $\dot{P}bC^{64}H^{46}O^{62}$ zusammengesetzt gefunden, indem die Analyse 19,6 und 20,9 Proc. Bleioxyd gab (während die Rechnung 19,4 Proc. verlangt). Das Barytsalz entspricht der Formel $\dot{B}a^2C^{64}H^{46}O^{62}$, indem die Analyse 14 und 15 Proc. Baryt gab (während die Rechnung 14,1 Proc. fordert).

Das Metapektin kann mit Säuren zu in Wasser

löslichen Verbindungen vereinigt werden, welche durch Alkohol ausgefällt werden können.

Pektase. Gleichwie in den Trauben neben dem Zucker das Gährungsmittel, das Synaptas neben Amygdalin und das Diastas zusammen mit Stärke vorkommt, eben so ist in den gallertartigen Theilen der Pflanzen nach Fremy ein eigenthümlicher Körper vorhanden, welchen derselbe *Pektase* nennt, und welcher die Gährung veranlasst, welche von ihm die Pektingährung genannt worden ist, und welche in ihren Phänomenen viele Aehnlichkeit mit der Milchgährung hat. Diese Pektase wird erhalten, wenn man frisch ausgepressten Saft von frischen Möhren mit Alkohol ausfällt, wobei jedoch die Pektose, welche vorher in Wasser löslich war, in eine unlösliche Modification übergeht, ohne jedoch dadurch die Eigenschaft zu verlieren, die Pektingährung zu veranlassen. Das Pektin wird durch die Pektase in einen in kaltem Wasser unlöslichen Körper verwandelt, ohne dass sich dabei ein Gas entwickelt, und diese Verwandlung geschieht am besten bei + 30°. Mohrrüben und Runkelrüben enthalten die Pektase in ihrem in Wasser löslichen Zustande, aber Aepfel und saure Früchte enthalten sie in der in Wasser unlöslichen Modification. In der Luft wird die Pektase bald zersetzt; sie fängt an zu schimmeln und verliert dabei ihr Vermögen, die Gährung zu veranlassen. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser verliert sie dasselbe ebenfalls.

Pektosinsäure. Lässt man die Pektase auf das Pektin in der Lösung einwirken, so bildet sich zunächst aus diesem eine eigenthümliche Säure, die *Pektosinsäure*, welche die Ursache ist, dass das Wasser geléeartig wird. Diese Säure bildet sich auch, wenn sehr verdünnte Lösungen von kaustischen oder kohlensauren Alkalien

auf Pektin in der Kälte einwirken. Die Pektosinsäure ist geléeartig, sehr schwer löslich in Wasser, und fast unlöslich in Säuren-haltigem Wasser. Die Lösung davon in siedendem Wasser gelatinirt. Durch siedendes Wasser oder durch Behandlung mit einem Ueberschuss von kaustischen Alkalien und mit Pektase geht sie leicht in Pektinsäure über. In ungebundenem Zustande wird die Pektosinsäure von $C^{32}H^{23}O^{31}$, aber in gebundenem Zustande von $C^{32}H^{21}O^{29}$ ausgemacht, indem er bei der Analyse folgende Resultate bekam:

	Im ungebundenen Zustande			Im Bleisalz		
	Gefunden	Aeq.	Berechnet	Gefunden	Aeq.	Berechnet
C	41,08	32	41,48	42,91	32	43,14
H	5,25	23	4,97	5,18	21	4,71
O	53,67	31	53,55	51,91	29	52,15

Die Formel des Bleisalzes ist $\dot{P}b^{2}C^{32}H^{21}O^{29}$. Gefunden wurden darin 32,7 Procent Bleioxyd, während die Rechnung 33,4 Proc. giebt. Ein Barytsalz $= \dot{B}a^{2}\dot{H}C^{32}H^{21}O^{29}$, welches bei der Analyse 24,1 und 24,7 Proc. Baryt gab, während die Rechnung 25,3 Proc. verlangt, wurde erhalten, als er eine Lösung von Pektin mit einer geringeren Quantität von Barythydrat versetzte, als zur Fällung erforderlich ist.

Pektinsäure.

Behandelt man Pektin bei + 30° eine Zeitlang mit Pektase, so geht es zuerst in Pektosinsäure und darauf in *Pektinsäure* über. Die Pektinsäure bildet sich auch, wenn man Pektin mit verdünnten kaustischen oder kohlensauren Alkalien, so wie auch mit Kalk-, Baryt- oder Strontianwasser behandelt. Aus den dabei gebildeten Salzen wird die Pektinsäure durch Behandlung mit einer Säure abgeschieden. Die Pektinsäure ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Wasser. Durch anhaltendes Ko-

chen mit Wasser wird es jedoch aufgelöst, aber dadurch, dass sie sich in eine neue zerfliessliche Säure umsetzt. So wie sie meistens dargestellt wird, enthält sie gewöhnlich einen albuminartigen Körper [1]). Rein wird sie erhalten, wenn man Mohrrüben mit schwach Salzsäure-haltigem Wasser behandelt und die abfiltrirte Flüssigkeit mit einer genau getroffenen Quantität von kohlensaurem Natron versetzt und dann aufkocht. Dabei geht das gelöste Pektin in Pektinsäure über, welche durch Salzsäure ausgefällt und dann ausgewaschen wird. Wird dabei zu wenig kohlensaures Natron angewandt, so erhält man nur Pektosinsäure; wendet man dagegen zu viel an, so bildet sich Metapektinsäure, indem sich die Flüssigkeit färbt. Dadurch, dass sich die Pektinsäure so leicht verändert, dass sie sich in einer Menge von anderen, besonders Ammoniaksalzen auflöst, dass basische Bleisalze so leicht gefällt werden, u. s. w. ist es so schwierig, pektinsaure Salze in einem bestimmten Verbindungs-Verhältnisse zu bekommen, jedoch ist es geglückt, ein Salz von Baryt darzustellen, dadurch, dass er Pektin in der Kälte und beim Ausschluss der Luft mit einem grossen Ueberschuss an Barytwasser behandelte. Dabei schlägt sich zuerst pektosinsaurer Baryt nieder, welcher allmälig in pektinsauren Baryt übergeht, und welcher nach dem Waschen zuerst im luftleeren Raume und darauf bei + 120° getrocknet wird. Die ungebundene Pektinsäure repräsentirt Fremy mit der Formel $C^{32}H^{22}O^{30}$, indem er bei ihrer Analyse die folgenden Resultate bekam:

---

1) Berzelius' Jahresb. 1847, S. 611.

	Gefunden			Berechnet
C^{32}	41,35	41,30	41,55	42,29
H^{22}	4,56	5,02	4,75	4,84
O^{30}	54,09	53,68	53,70	52,87.

Aber da die Analyse ihrer Verbindung mit Bleioxyd die folgenden Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{52}	43,91	41,03
H^{20}	4,87	4,58
O^{28}	51,22	51,39

so betrachtet er die wasserfreie Säure als nach der Formel $C^{52}H^{20}O^{28}$ zusammengesetzt, welche er bei der Bestimmung des Gehalts an Baryt in dem Barytsalze bestätigt fand, indem er dabei 26,8, 26,4, 25,7 und 25,3 Procent Baryt bekam, welche Resultate der Formel $\dot{B}a^2C^{52}H^{20}O^{28}$ entsprechen.

Setzt man eine geringe Quantität von einem alkalischen, besonders von einem Ammoniaksalze zu einem Wasser, in welchem man Pektinsäure aufgelöst hat, so löst sich diese darin auf, besonders wenn die Säure in dem Salze Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure u. s. w. ist. Wird die Lösung dann mit Alkohol vermischt, so schlägt sich daraus ein Doppelsalz von zwei Säuren nieder, was aber nicht von bestimmter Zusammensetzung darzustellen war. Ein solches Doppelsalz löst sich in siedendem Wasser, und die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Aehnliche Doppelsalze bilden sich häufig bei der Bereitung des Pektins, dadurch, dass das Material, woraus das Pektin bereitet wird, Cellulose, Pektose, pektinsauren Kalk, phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält, wie dieses z. B. der Fall ist mit Möhren. Die Bildung solcher Doppelsalze kann jedoch vermieden werden, wenn man die Möhren 24

Stunden lang mit sehr Salzsäure-haltigem Wasser behandelt, worin sich die Kalkerde- und Talkerdesalze auflösen, während die Pektose dabei keine bemerkbare Veränderung erleidet. Wird das Ungelöste darauf gehörig ausgewaschen und mit schwach saurem siedendem Wasser behandelt, so erhält man reines Pektin.

Kocht man die Pektinsäure mit Wasser, so bildet sich daraus eine in Wasser lösliche Säure, welche *Parapektinsäure* genannt worden ist. Diese Säure bildet sich auch, wenn man ein pektinsaures Salz längere Zeit einer Temperatur von + 150° aussetzt, oder wenn ein pektinsaures Salz mehrere Tage lang mit Wasser gekocht wird. Die Parapektinsäure krystallirt nicht. Sie reagirt bestimmt sauer und giebt mit Alkalien lösliche Salze. Mit Barytwasser giebt sie einen Niederschlag. Die Säure in dem bei + 150° getrockneten Bleioxydsalze entspricht der Formel $C^{24}H^{15}O^{21}$, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden			Berechnet
C^{24}	44,40	43,43	43,83	44,04
H^{15}	4,88	4,78	4,49	4,58
O^{21}	50,72	51,79	51,68	51,38,

und das Salz also ausgemacht wird von $\dot{P}b^{2}C^{24}H^{15}O^{21}$, wonach es 40,5 Procent Bleioxyd enthalten müsste; inzwischen geben die Versuche 40,0, 40,78 und 41,3 Procent. Das bei + 110° getrocknete Bleisalz enthält die Elemente von 2 Atomen Wasser mehr. — Nach einer Bestimmung des Gehalts an Kali in dem Kalisalze ist dieses nach der Formel $\dot{K}^{2}C^{24}H^{15}O^{21}$ zusammengesetzt. Es wurden darin nämlich 23 Proc. Kali gefunden, während die Rechnung nur 22,3 Proc. verlangt.

Die *Metapektinsäure* wird gebildet: 1) wenn man eine Lösung von Pektin mehrere Tage lang sich selbst überlässt; 2) wenn man Pektin in der Wärme mit starken Säuren behandelt; 3) wenn das Pektin mit kaustischen Alkalien im Ueberschuss behandelt wird. Pektosinsäure und Pektinsäure bilden dabei ebenfalls, wiewohl langsamer, Metapektinsäure; 4) wenn man Pektinsäure 2 bis 3 Monate lang in Berührung mit Wasser stehen lässt; inzwischen kann hier die Bildung befördert werden, wenn man sie mit Wärme unterstützt, oder wenn man Säuren zusetzt; und 5) wenn man die Lösung der Parapektinsäure sich selbst überlässt.

Metapektinsäure.

Die Metapektinsäure ist löslich in Wasser, unkrystallisirbar, und bildet mit allen Basen lösliche Salze. Ihre Lösung wird weder durch essigsaures Bleioxyd noch durch Kalk- und Barytwasser gefällt, aber wohl durch basisches essigsaures Bleioxyd. Die Metapektinsäure und Parapektinsäure geben mit weinsaurem Kupferoxyd einen Niederschlag, wiewohl kein Reactionsmittel darin einen Gehalt an Zucker entdecken liess. Die Lösung der Metapektinsäure schimmelt leicht in der Luft, und kocht man sie sehr lange Zeit, so entwickelt sich Essigsäure, während ein schwarzer ulminsäureähnlicher Absatz gebildet wird. Die Analyse des bei + 160° getrockneten Bleisalzes gab folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet
C^8	43,77	33,00	43,77	44,04
H^5	4,38	4,98	4,38	4,58
O^7	51,85	52,02	51,84	51,38,

welche der Formel $C^8H^5O^7$ entsprechen, woraus hervorgeht, dass sie dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Parapektinsäure, wiewohl nur $\frac{1}{8}$ so grosses Atom-

gewicht. Fremy giebt an, dass er folgende zwei Verbindungen dieser Säure mit Bleioxyd erhalten habe: $\dot{Pb}^2C^8H^5O^6$, deren Analyse 67,5, 67,8, 67,5 und 68 Proc. Bleioxyd auswies, während die Rechnung 67,2 Proc. verlangt; und $\dot{Pb}^3C^8H^5O^7$, deren Analyse 73,4, 73,8, 74,2 und 73,8 Proc. Bleioxyd gab, die Rechnung dagegen 75,4 Proc.

Pyropektinsäure. Brenzpektinsäure.

Erhitzt man Pektin oder ein von seinen Derivaten, nämlich Pektinsäure, Parapektinsäure oder Metapektinsäure, bis zu + 200°, so entwickelt sich daraus Wasser und Kohlensäuregas, während *Brenzpektinsäure* oder *Pyropektinsäure* zurückbleibt, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkalien auflöst und damit unkrystallisirbare braungefärbte Salze bildet. Ihre Zusammensetzung und Formel, welche jedoch nicht durch Untersuchung eines ihrer Salze controlirt worden sind, wurden folgendermaassen gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	51,32	50,96
H^9	5,33	5,46
O^9	43,35	43,58

$= C^{14}H^9O^9$, woraus sich ihre Bildung aus der Metapektinsäure nach dem folgenden Schema erklärt:

$$2C^8H^5O^7 = C^{14}H^9O^9 + \dot{H} + 2\ddot{C}.$$

Stellt man alle die nach Fremy im Vorhergehenden angeführten Körper mit ihren Formeln zusammen, so erkennt man, dass sie sich sämmtlich durch die Formel $C^8H^5O^7$ oder durch Multipla davon repräsentiren lassen, denen sich die Elemente von gewissen Wasseratomen hinzugesellt haben, und dass die sauren Eigenschaften derselben um so charakteristischer werden, je niedriger das Atomgewicht da-

von ist. Fremy scheint auch vollkommen dargelegt zu haben, dass Pektin und Pektinsäure nicht ungleiche Oxydations-Producte von einerlei Kohlenwasserstoff-Radical sind, weil er zeigte, dass Pektin in Pektinsäure verwandelt werden kann, ohne dass sich dabei zugleich ein anderes Product bildet. Ausserdem giebt Fremy an, dass kein Zucker gebildet wird, wie man bisher geglaubt hat, wenn *reine* Pektinsäure durch anhaltendes Kochen mit Wasser in die in Wasser leicht lösliche Säure übergeht. Fremy stellt die Richtigkeit der einige Male aufgestellten Behauptung, dass Pektin dieselbe chemische Zusammensetzung habe, wie die Cellulose, ganz und gar in Abrede. Endlich erklärt Fremy ganz offen, dass allerdings mehrere Einwürfe wider seine Untersuchungen über diesen Gegenstand gemacht werden könnten, aber er hält sich vollkommen befriedigt, wenn er zur genaueren Erforschung des Problems und dessen Stellung auf wissenschaftlichem Boden nur etwas habe beitragen können, und er ist überzeugt, dass zukünftige chemische Untersuchungen dasselbe allerdings noch weit vollständiger werden lösen können.

Nach den hier aufgeführten Thatsachen glaubt nun Fremy, dass das Pektin in den Früchten von der Einwirkung der darin vorhandenen Säuren auf die Pektose unter dem Einfluss von Wärme herrührt. Was die Bildung der Pflanzengallerten anbetrifft, so gibt er an, dass sie zwar zum Theil von dem durch den Einfluss der Pektase bedingten Uebergange des Pektins in Pektinsäure verursacht werde, dass sie aber meistens von hervorgebrachter Pektosinsäure herrühre, so wie auch von der durch Kochen bewirkten Lösung der Pektinsäure in den in den Früchten vorkommenden Salzen von organischen Säuren, worauf

dann sowohl die Pektosinsäure als auch Pektinsäure beim Erkalten als Gallert abgeschieden werden. Wird eine Frucht mit Wasser erwärmt, so wirkt die in der Frucht vorhandene Aepfelsäure oder Citronensäure auf die Pektose ein und setzt diese in Pektin um; ein Theil von diesem Pektin bleibt in dem Saft und ertheilt diesem eine Schleimigkeit, während ein anderer Theil davon durch den Einfluss der Pektase in Pektosinsäure übergeht, welche dann beim Erkalten die Bildung der Gallert veranlasst. Bei der fortgesetzten Einwirkung wird jedoch die Pektosinsäure in Pektinsäure umgesetzt. — Wird die Frucht rasch erhitzt, so koagulirt die Pektase sogleich und verliert dadurch ihren Einfluss auf das Pektin. Beim Kochen der Früchte ist die Pektase der einzige Bestandtheil, welcher verändert wird.

Unreife Früchte enthalten nur die Pektose, aber kein Pektin. Je nachdem das Reifen fortschreitet und die Frucht weich wird, nimmt der Gehalt an Pektin darin zu. Eine reife Frucht enthält keine Pektose mehr, sondern nur Pektin und besonders Parapektin. In mehreren reifen Früchten ist selbst wenig Pektin enthalten, aber dagegen hauptsächlich Metapektinsäure. Die Früchte durchlaufen also während der Vegetation dieselben chemischen Processe, wie diejenigen, welche durch den Einfluss chemischer Agentien jetzt klar vorgelegt worden sind.

Collodium.

Im Handel ist unter dem Namen *Collodium* ein zuerst in Amerika entdecktes und angewandtes technisch-pharmaceutisches Praeparat vorgekommen, welches nichts anderes ist als eine Lösung von Schiesswolle in Aether. Was die Löslichkeit der Schiesswolle in Aether anbetrifft, so haben wir jedoch darüber sehr verschiedene Angaben, weil sie von sehr

vielen Chemikern in Abrede gestellt worden ist. Diese Angaben scheinen darauf zu beruhen, dass entweder Salpetersäure oder salpetrige Säure in die Zusammensetzung der verschiedenen Arten von Schiesswolle eingetreten ist, oder auch dass die Quantität des Oxydations-Products, welche in der explodirenden Verbindung enthalten ist, verschieden war. Zur Bereitung einer Schiesswolle, welche sich in Aether auflöst, giebt Mialhe[1]) folgende Vorschrift: Man vermischt 20 Theile Salpeter mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure, und lässt dieses Gemisch 3 Minuten lang auf 1 Theil Baumwolle einwirken. Nachdem diese dann wieder durch Auswaschen gehörig gereinigt und getrocknet worden ist, löst man sie in Aether auf, dem man am besten ein wenig Alkohol hinzugesetzt hat. Buchner und mehrere andere Chemiker haben diese Angabe bestätigt. Diese Lösung in Aether, welche Collodium genannt worden ist, wird als pharmaceutisches Präparat in allen den Fällen angewandt, worin bisher Heftpflaster gebraucht wurde, und es zeichnet sich durch seine zusammenhaftenden und festhaltenden Eigenschaften besonders aus.

Fette. Bleichen der Fette.

Watt[2]) wendet Chromsäure an, um schlechte und dunkle Talgsorten so wie auch sehr gefärbte Oele, als Palmöl, Leinöl, Rüböl, zu bleichen. Er löst 1 Pfund saures chromsaures Kali in der 4fachen Gewichtsmenge Wasser auf und vermischt die Lösung mit 1½ Pfund Schwefelsäure. Zu ½ Tonne eines stark gefärbten Fetts wird von jener Mischung so viel angewandt, dass 5 — 10 Pfund von dem chromsau-

1) Buchn. Repert. I, 374.
2) Archiv der Pharm. LV, 78.

ren Salz darin enthalten sind. Man reinigt das Fett zuerst dadurch von fremden Stoffen, dass man es ruhig stehen und absetzen lässt, dann wird es bei + 54° mit dem Chromsäure-Gemisch versetzt und so lange umgeschüttelt, bis die Farbe verschwunden und in Erbsengrün übergegangen ist. Zuletzt wird dass Fett mit heissem Wasser ausgewaschen.

Die Wasserlösung enthält Chromoxyd aufgelöst; man versetzt sie zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalk, lässt den gebildeten Gyps absetzen, setzt wieder Kalk zu, wodurch dann Chromoxydhydrat mit noch mal entstandenem Gyps und überschüssiges Kalkhydrat niedergeschlagen wird. Dieser letztere Niederschlag wird auf einer eisernen Platte getrocknet und dann so lange der Glühhitze ausgesetzt, bis sich chromsaurer Kalk gebildet hat, den man darauf mit Schwefelsäure zersetzt. Dadurch bekommt man die verbrauchte Chromsäure wieder, um sie zu neuen Bleichungen anzuwenden.

Ricinstearinsäure.

Scharling[1]) hat die Krystalle untersucht, welche sich aus Ricinusöl absetzen, und welche bei + 44° schmelzen. Nach ihrer Verseifung und Wiederabscheidung als Fettsäuren schmelzen sie bei + 75°. Ein bei völlig derselben Temperatur schmelzendes Fett bekam Scharling, als er das flüssige Oel, woraus sich die Krystalle abgesetzt hatten, mit Natron verseifte, die Natronseife mit Bleizucker fällte, und den Niederschlag mit Aether behandelte, wobei ein Rückstand blieb, welcher durch Zersetzung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des Abgeschiedenen eine solche fette Säure gab. Durch Analyse dieses Silber-

1) Oversigt over det Kongl. danske Videnskab. Selsk. Forhandl. 1847, p. 95.

salzes dieser Säure fand Scharling die Zusammensetzung derselben der Formel $\dot{A}gC^{32}H^{32}O^{3}$ entsprechend, und er glaubt daher, dass die freie Säure, welche er für *Ricinstearinsäure* erklärt, nach der Formel $\dot{H} + C^{32}H^{32}O^{3}$ zusammengesetzt sey. Seiner Ansicht nach kann sie durchaus nicht mit der Palmitinsäure, womit sie einige Male verwechselt worden ist, verglichen werden, weil diese Palmitinsäure bei + 62° schmilzt.

Dögling-Thran.

Scharling[1]) hat den braun gefärbten Thran untersucht, welcher von der Delphinart gewonnen wird, die von älteren Zoologen *Balaena rostrata* genannt wurde, welche aber nach neueren Zoologen der Gattung Hyperodon angehört. Da dieser Delphin auf den Farrören, woher die in Rede stehende Thransorte kommt, *Dögling* genannt wird, so ist dieselbe Döglingthran genannt worden. Diese Thransorte brennt mit einem weit stärkeren Lichte als gewöhnlicher Thran, und sie wird dabei auch in geringerer Menge consumirt. Bei + 20° ist das specif. Gewicht = 0,868. Wird sie bis zu — 8° abgekühlt und das beim Aufthauen der gefrorenen Masse sich bildende flüssige Oel abtropfen gelassen, so erhält man nur eine geringe Menge von dem festen Fette darin, welches nur eine geringe Quantität von Wallrath enthält, und welches bei + 24° schmilzt. Nach dem Verseifen des Oels mit kaustischem Kali, Zersetzen der Seife mit Kochsalz, Auflösen der Natronseife in Alkohol und weiterer Behandlung mit Aether, um den Wallrath abzuscheiden, bekommt man durch Zersetzung der Lösung in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silber-

1) Journ. für pract. Chemie XLIII, 257.

salz, welches nach der Analyse der Formel $\dot{A}gC^{20}H^{19}O^{3}$ entspricht.

Siedender Alkohol löst die Hälfte seines Gewichts Döglingthran auf, aber bei $+ 37^{0}$ nur $\frac{1}{22}$. Bei der Destillation giebt der Thran wenig Acrolein-haltige Producte; er entwickelt dabei zuerst Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, während eine klare Flüssigkeit überdestillirt, welche grösstentheils von Kohlenwasserstoff-Verbindungen ausgemacht wird. Zuletzt bleibt eine kaum wägbare Quantität von Asche zurück. Er enthält kein Jod, nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf und wird dadurch immer dickflüssiger.

Döglingsäure. Der Döglingthran giebt bei der Verseifung keine Oelsäure, aber er enthält eine derselben verwandte Säure, welche Scharling *Döglingsäure* genannt hat. Behandelt man den Döglingthran mit Bleioxyd bei $+ 110 - 130^{0}$ unter Zusatz von wenig Wasser, so erhält man eine Bleiverbindung, welche bei der Zersetzung mit Salzsäure fette Säuren abscheidet, die sich bei $+ 20^{0}$ vollständig in ihrer gleichen Gewichtsmenge Alkohol auflösen. Wird die Bleiverbindung mit Aether geschüttelt, so löst dieser einen Theil davon auf, und dieser wird von zwei nicht weiter untersuchten Bleiverbindungen ausgemacht. Wird dann der in Aether unlösliche Theil durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bekommt man die Döglingsäure frei. Diese Säure erstarrt einige Grade über 0^{0}, sie ist gelb, röthet Lackmuspapier und ist zufolge der Analyse nach der Formel $C^{38}H^{35}O^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Wird die Säure mit Ammoniak gesättigt und das Ammoniaksalz durch Chlorbarium zersetzt, so erhält man nach dem Auspressen zwi-

schen Löschpapier und Umkrystallisiren mit Alkohol ein Barytsalz, welches bei + 100° nicht schmilzt, sondern nur zusammensintert. Zufolge der Analyse hat sich das Barytsalz nach der Formel $\dot{B}aC^{38}H^{35}O^{5}$ zusammengesetzt herausgestellt, indem dabei folgende Resultate erhalten wurden:

	Gefunden			Berechnet
C^{38}	63,01	62,71	62,42	62,74
H^{55}	9,62	9,59	9,68	9,61
O^{5}	6,17	6,51	6,70	6,63
$\dot{B}a$	21,20	21,19	—	21,02

Wenn Saalmüllers[1]) Analyse der Ricinölsäure richtig ist, was jedoch noch nicht als entschieden angesehen werden kann, so würde demnach die Döglingsäure 3 Atome und die Ricinölsäure 5 Atome Sauerstoff auf dieselbe Anzahl der Atome von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten.

Wird Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung der Döglingsäure in Alkohol geleitet, so scheidet sich eine gelbe ölartige Verbindung ab, welche nach dem Auswaschen neutral reagirt und *döglingsaures Aethyloxyd* ist = $C^{4}H^{5}O + C^{38}H^{55}O^{3}$. Die Resultate der Analyse waren nämlich folgende:

	Gefunden		Berechnet
C^{42}	77,75	77,25	77,77
H^{40}	12,56	12,85	12,34
O^{4}	9,69	9,90	9,89

Leitet man salpetrige Säure in Döglingthran, so wird er dunkler gefärbt und fest. Der feste Theil wird dann von einem in Alkohol leichtlöslichen Product ausgemacht, ein zweites Product ist darin schwer löslich, so dass es nach der Reinigung seine 10fache

1) S. den vorigen Jahresbericht, S. 367.

Gewichtsmenge von siedendem Alkohol zur Lösung bedarf; es schmilzt bei + 32°.

Scharling hat auch das Destillat untersucht, welches bei der Destillation des Döglingthrans erhalten wird. Dieses Destillat wurde mit kohlensaurem Natron behandelt, mit Wasser ausgewaschen und im Wasserbade rectificirt, wobei eine wasserklare Flüssigkeit erhalten wurde, welche 0,7305 specif. Gewicht bei + 16° hatte, die sich aber doch als ein Gemenge von mehreren Stoffen herausstellte. Wurde sie über Kalium destillirt und dann weiter rectificirt, so wurde ein Product erhalten, welches mit weisser Flamme brannte, und welches Nelken-ähnlich roch. Das specifische Gewicht in Gasform war = 5,81, und die procentische Zusammensetzung wurde C = 85,164 und H = 14,510 Procent gefunden, so dass es der Formel $C^{12}H^{12}$ entspricht, nach welcher Formel das Gas 5,78 specifisches Gewicht haben müsste, wenn die Condensation bis zu 2 Volumen stattgefunden hätte.

Eine Verbindung von 2 Atomen dieses Kohlenwasserstoffs mit 1 Atom Wasser nennt Scharling *Döglingoxyd*, und er glaubt, dass der Döglingthran von 1 Atom Döglingoxyd und von 1 Atom Döglingsäure ausgemacht werde = $C^{24}H^{25}O + C^{38}H^{35}O^{3}$, indem er ihn zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{62}	79,89	80,01	79,648	79,923	80,77
H^{60}	13,98	13,21	13,178	13,078	12,93
O^{4}	6,13	6,78	7,174	6,999	6,90

Fette Säuren des Cocosnussöls.

Görgey[1]) hat bei der Verseifung des Cocosnussöls gefunden, dass dieses Oel mehrere Säuren liefert,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 290.



welche bisher nicht bemerkt worden sind. Er hat dabei nicht allein die schon von Fehling[1]) gemachte Beobachtung über die Bildung von Capronsäure und Caprylsäure bestätigt, sondern er hat auch gefunden, dass dabei Caprinsäure und Sthamer's Pichurimtalgsäure[2]) — Marsson's Laurostearinsäure[3]) — gebildet werden.

Caprinsäure.

Durch Analysen sowohl der Caprinsäure als auch des Silbersalzes derselben hat er die ältere Formel für diese Säure = $C^{20}H^{19}O^{3} + \dot{H}$ bestätigt. Die Caprinsäure, welche bei dieser Verseifung nur in geringer Menge erhalten wird, schmilzt bei + 30° und besitzt einen schwachen Bockgeruch. Sie löst sich bedeutend in siedendem Wasser, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig in glänzenden Schuppen wieder ab. Ihr Barytsalz krystallisirt beim Verdunsten in gestreiften Nadeln.

Pichurimtalgsäure.

Was aber die Pichurimtalgsäure anbetrifft, so erhielt er sie dadurch, dass er die Ammoniumoxydsalze der Säuren mit Chlorbarium zersetzte, welche überdestillirten, als er das mit Kali behandelte Cocosnussöl mit Schwefelsäure behandelte. Dabei krystallisirte zuerst der pichurimtalgsaure Baryt in voluminösen Flocken aus, und nachher beim weiteren Erkalten schoss der caprinsaure Baryt daraus an.

Der pichurimtalgsaure Baryt krystallisirt in Schuppen aus seiner Lösung in Alkohol. Er löst sich in 10864 Theilen Wasser von + 17°,5 und in 1982 Theilen siedendem Wasser. Er bedarf ferner zur Lösung 1468 Theile Brennspiritus von + 15° und

1) Jahresbericht 1847, S. 619.
2) Daselbst, S. 619.
3) Das. 1844, S. 395.

211 Theile in der Siedhitze. Nach einer Mittelzahl von 5 Analysen wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

C^{24}	53,93	53,80
H^{23}	8,67	8,59
O^{3}	—	8,97
$\dot{B}a$	28,45	28,64,

so dass er der Formel $\dot{B}aC^{24}H^{23}O^{3}$ entspricht.

Die Pichurimtalgsäure beträgt die grösste Quantität von den Säuren, welche bei der Verseifung des Cocosnussöls erhalten werden. Beim Erkalten ihrer Lösung in Alkohol schiesst sie in haselnussgrossen Drusen von kleinen nadelförmigen Krystallen an. Das specif. Gewicht bei + 20° ist = 0,883. Sie schmilzt zwischen + 42° und 43°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\dot{H} + C^{24}H^{23}O^{3}$, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	71,40	72,35	72,00
H^{24}	11,92	11,98	12,00
O^{4}	—	—	16,00

Pichurimtalgsaures Aethyloxyd = $C^{4}H^{5}O + C^{24}H^{23}O^{3}$ wird erhalten, wenn man Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in Alkohol leitet, wobei es sich theils schon während der Operation und theils durch zuletzt hinzugesetztes Wasser abscheidet. Nach dem Reinigen mit kohlensaurem Natron, Wasser und Trocknen über Chlorcalcium ist es eine farblose, dickflüssige, ölartige Flüssigkeit, welche schwach und angenehm käseähnlich riecht, süss schmeckt und 0,86 specifisches Gewicht bei + 20° hat. Es erstarrt bei — 10°, kocht bei + 264° und dieser gefundene Siedepunkt stimmt vollkommen mit Kopp's Gesetz

überein, wenn man von dem Siedepunkte des Essigäthers = 74° ausgeht, wo dann nämlich jedes Atom C^2H^2 den Siedepunkt um 19° erhöht. Das specif. Gewicht des Gases fand Görgey = 8,4, während die Berechnung desselben die Zahl 7,9 giebt. Die Zusammensetzung wurde folgendermaassen gefunden:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	73,41	73,68
H^{28}	12,42	12,28
O^4	—	14,04

Görgey konnte nicht die von Saint-Evre[1]) gemachte Beobachtung bestätigt finden, nach welcher bei der Verseifung des Cocosnussöls eine Säure erhalten werden sollte, welche nach der Formel $\dot{H}$ + $C^{22}H^{21}O^3$ zusammengesetzt sey, sondern er hält Saint-Evre's Cocinsäure nur für ein Gemenge. Ausserdem hält er es für wahrscheinlich, dass bei dieser Verseifung auch Myristinsäure und Palmitinsäure erhalten würden.

Bienenwachs.

Brodie[2]) hat das Wachs untersucht und dabei den Anfang mit Bienenwachs gemacht. Wird dieses mit siedendem Alkohol behandelt, so zieht derselbe bekanntlich einen Körper aus, der Cerin genannt worden ist, während ein anderer in Alkohol schwer löslicher Körper, das Myricin, ungelöst zurückbleibt. Wird das Cerin durch Umkrystallisiren mit siedendem Alkohol gereinigt, so bekommt es einen Schmelzpunkt von + 70°. Das Cerin verseift sich leicht beim Behandeln mit Kali oder mit Barythydrat. Wird die dadurch gebildete Barytverbindung mit Aether behandelt, so löst sich darin der Körper auf, welcher

---

1) S. den vorigen Jahresbericht, S. 365.
2) Phil. Mag. XXXIII, 217.

Cerain genannt worden ist, der aber nach Brodie nur in geringer Menge in dem durch Alkohol aus dem Bienenwachse ausgezogenen Theil enthalten ist. Um die bei der Verseifung des Cerins gebildete Säure rein zu erhalten, welche Brodie *Cerotinsäure* nennt, so ist es nach seiner Angabe nicht erforderlich, das Cerin zu verseifen, sondern man braucht nur eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd zu der Lösung des Cerins in Alkohol zu setzen, den gebildeten Bleiniederschlag in der Wärme abzufiltriren, ihn so lange mit Alkohol und darauf mit Aether zu kochen, als sich dabei noch etwas darin auflöst, und das Bleisalz nun mit Essigsäure zu zersetzen. Nach dem Waschen mit Wasser wird die Cerotinsäure in warmem Alkohol aufgelöst, worauf sie daraus beim Erkalten in Körnern anschiesst. Sie schmilzt bei + 78° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die so erhaltene Cerotinsäure zeigte sich so zusammengesetzt, wie nachher mit I bezeichnet vorkommt. — Wird diese Säure mit Kali behandelt und aus der Kaliverbindung ein Barytsalz bereitet, indem man sie mit Chlorbarium und kohlensaurem Natron fällt, den Niederschlag mit Wasser auswäscht und mit Aether behandelt, und aus diesem Barytsalz die Cerotinsäure wieder abgeschieden, so hat sie nach dem Umkrystallisiren mit Alkohol und Aether einen Schmelzpunkt von + 78—79° und eine procentische Zusammensetzung, wie sie sich aus den Resultaten der folgenden mit II, III und IV bezeichneten Analysen herausstellt:

Cerotinsäure.

	I	II	III	IV	Berechnet
C^{54}	78,98	78,63	78,82	78,95	79,02
H^{54}	13,12	13,04	13,04	13,10	13,17
O^{4}	7,90	8,33	8,14	7,95	7,81

Diese Analysen stimmen mit der Formel $\dot{H}$ +

$C^{54}H^{53}O^{3}$ überein, welche Brodie ausserdem durch die Analyse des *cerotinsaurem Silberoxyds* bestätigte. Dieses Silbersalz, welches durch Fällen einer Lösung von cerotinsaurem Ammoniumoxyd in Alkohol mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Alkohol erhalten wird, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden					Berechnet
C^{54}	62,04	62,43	—	—	—	62,66
H^{53}	10,22	10,18	—	—	—	10,25
O^{4}	—	—	—	—	—	6,19
Ag	21,52	21,33	21,02	21,02	20,99	20,90

so dass es der Formel $AgC^{54}H^{53}O^{3}$ entspricht.

Cerotinsaures Aethyloxyd, $C^{4}H^{5}O + C^{54}H^{53}O^{3}$, wird erhalten, wenn man Chlorwasserstoffsäuregas lange Zeit in eine Lösung dnr Cerotinsäure in absolutem Alkohol einleitet. Es sieht weichem Wachs ähnlich aus, schmilzt bei + 59—60°, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{58}	79,38	79,55	79,45
H^{58}	13,08	13,08	13,24
O^{4}	7,54	7,37	7,31

Chlorcerotinsäure.

Leitet man Chlorgas mehrere Tage lang über geschmolzenes Wachs, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäuregas, während Chlor absorbirt wird. Wenn dann keine Chlorwasserstoffsäure mehr weggeht, so hat sich eine vollkommen durchsichtige, hellgelbe, klebrige und in Fäden auszichbare Verbindung gebildet, welche nach der Formel $C^{54}H^{42}Cl^{12}O^{4}$ zusammengesetzt ist, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet
C^{54}	39,82	39,77	39,45
H^{42}	5,10	5,09	5,10
Cl^{12}	51,40	51,28	51,50
O^{4}	—	—	3,95.

Brodie nennt diesen Körper *Chlorcerotinsäure*, weil er die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt. Das Natronsalz ist fast unlöslich in Wasser. Die Aethyloxyd-Verbindung derselben, welche auf dieselbe Weise erhalten wird, sieht der Chlorcerotinsäure ähnlich aus, und ihre Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C^4H^5O + C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3$ überein, indem darin gefunden wurden:

	Gefunden	Berechnet
C^{58}	40,94	41,11
H^{46}	5,24	5,40
Cl^{12}	50,68	49,99
O^{4}	—	3,50.

Die Cerotinsäure kann, wenn sie rein ist, unverändert überdestillirt werden, aber dies kann nicht mit der unreinen Säure oder dem Cerin geschehen, denn wenn dieses der Destillation unterworfen wird, so geht zuerst ein Oel über, und am Ende der Operation kommt ein fester Körper. Das Oel theilt sich, wenn man es ruhig stehen lässt, in zwei Schichten, wovon die untere ungefähr $\frac{1}{20}$ beträgt. Die leichtere Schicht enthält ein wenig von einer mit Kali ausziehbaren Säure, nach deren Entfernung sie sich fast vollständig in Alkohol auflöst, mit Zurücklassung eines Körpers, welcher Paraffin zu seyn scheint. Dieses leichtere Oel scheint ein Gemisch von mehreren zu seyn, weil es bei der Rectification Producte von ungleicher Zusammensetzung liefert, je nachdem sie bei verschieden hohen Temperaturen übergehen, und

der Sauerstoff-Gehalt darin vermindert sich in dem Maasse, wie die Temperatur höher wird, so dass auch ein Sauerstoff-freies Oel darin enthalten zu seyn scheint.

Brodie glaubt, dass die Cerotinsäure im Bienenwachs ungebunden vorkomme, weil er angeblich durch Auflösen seines gereinigten Cerins in Aether und Umkrystallisiren einen Körper bekam, welcher bei + 78° schmolz, und welcher in allen seinen Eigenschaften mit der Cerotinsäure übereinstimmte, so dass selbst die Analyse eine analoge Zusammensetzung dafür herausstellte.

Die Alkohol-Flüssigkeit, aus welcher die Cerotinsäure angeschossen war, enthält noch eine andere fette Säure, wiewohl nur in geringer Menge. Aus einigen damit angestellten Versuchen zieht Brodie den Schluss, dass sie Margarinsäure ist.

Die Quantität der Cerotinsäure im Bienenwachs kann sehr variiren. In einem englischen Bienenwachs fand Brodie 22 Procent von dieser Säure, aber in einem Wachs von Ceylon fand er davon nicht die geringste Spur. Dieses ungleiche Verhältniss in Rücksicht auf die chemische Zusammensetzung des Bienenwachses stimmt mit der von Lerch gemachten Beobachtung überein, dass Buttersäure und Capronsäure in der Butter eines gewissen Jahrs vorkommen können, während sie in einem anderen Jahre durch Vaccinsäure darin ersetzt sind.

Chinesisches Wachs.

Gleichzeitig hat Brodie [1] auch ein chinesisches, sogenanntes vegetabilisches Wachs untersucht, von dem er jedoch vermuthet, dass es ebenfalls von einem Insekt abgesondert werde. Es ist weiss und in

---

1) Phil. Mag. XXXIII, 378.

der Masse krystallinisch, aber von fasrig-krystallinischer Textur. Es schmilzt bei + 83°, löst sich schwierig in Alkohol und Aether, dagegen leicht in Naphta. Alkohol löst daraus ein anderes Fett auf. Bei der Destillation giebt es nur eine Spur von Acrolein.

Durch Kochen selbst mit concentrirter Kalilauge scheint es nicht verseift zu werden, aber durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt es sich leicht, und die Masse giebt dann mit Wasser eine milchige Lösung. Wird diese mit Chlorbarium ausgefällt, so kann man aus dem Baryt-Niederschlage mit Alkohol, Aether oder Naphta den basenartigen Bestandtheil ausziehen, welcher in diesem Wachs enthalten ist, und welcher dem Niederschlag nur eingemengt ist. Dieses Oxyd, welches Brodie *Cerotin* nennt, schmilzt bei + 79°, und es wird rein erhalten, wenn man es mit Alkohol umkrystallisirt. Bei der Analyse hat sich dieses Cerotin folgendermaassen zusammengesetzt gezeigt:

Cerotin.

	Gefunden			Berechnet
C^{54}	81,55	81,76	81,59	81,81
H^{56}	14,08	14,25	14,26	14,14
O^{2}	4,37	3,99	4,15	4,05

Dieses Resultat entspricht, wenn man 2 Atome Sauerstoff darin annimmt, der Formel $C^{54}H^{56}O^{2}$. Beim Erhitzen mit einem Gemenge von Kalk und Kalihydrat entwickelt das Cerotin Wasserstoffgas, während Cerotinsäure gebildet wird = $C^{54}H^{56}O^{4}$, und Brodie hat durch Analysen sowohl dieser Säure als auch ihres Silbersalzes dargelegt, dass sie dieselbe Zusammensetzung hat, wie die, welche aus Bienenwachs erhalten wird, von der sich die in Rede stehende Cerotinsäure nur dadurch unterscheidet, dass sie bei + 81° schmilzt.

Schwefelsaures Cerotyloxyd.

Lässt man concentrirte Schwefelsäure auf fein

zertheiltes Cerotin, so wie es durch Krystallisation aus Alkohol erhalten wird, einwirken, so geben sie im Laufe einiger Stunden eine Verbindung mit einander ein. Diese Verbindung wird durch Behandeln mit kaltem Wasser gereinigt, indem dieses freie Schwefelsäure auszieht, worauf man sie durch Umkrystallisiren mit Aether noch weiter reinigt. Sie ist dann vollkommen in Wasser löslich, besonders wenn dieses ein wenig Alkohol enthält. Bei einer partiellen Analyse wurde diese Schwefelsäure-Verbindung zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{54}	74,67	74,20	71,31
H^{56}	13,06	12,95	12,84
O^{5}, S	12,27	12,85	12,85.

Brodie ist der Ansicht, dass dieses Resultat der Formel $C^{54}H^{55}O\dot{S} + \dot{H}$ entspreche, und er nennt die Verbindung schwefelsaures Cerotyloxyd, indem er den Körper $C^{54}H^{55}$ als das Radical eines eigenthümlichen Oxyds betrachtet, welches Radical er Cerotyl nennt.

Chlorcerotin-Aldehyd, Chlorcerotal.

Lässt man Chlor einige Tage lang auf im Wasserbade erwärmtes Cerotin einwirken, so bildet sich ein vollkommen durchsichtiger blassgelber Körper, welcher einem Gummiharz ähnlich aussieht, und welcher beim Reiben elektrisch wird. Die bei der Analyse desselben gefundene procentische Zusammensetzung stimmt fast vollkommen mit der Formel $C^{54}H^{40\frac{3}{4}}Cl^{13\frac{1}{4}}O^{2}$ überein, und sie scheint also die Zusammensetzungsformel $= C^{54}H^{41}Cl^{13}O^{2}$ auszuweisen, so dass sie deshalb von Brodie, welcher sie mit Chloral vergleicht, *Chlorcerotin-Aldehyd* oder *Chlorcerotal* genannt wird.

Das Barytsalz, welches zugleich mit dem Cerotin

durch Chlorbarium aus dem mit Kali verseiften chinesischem Wachs gefällt wird, kann von dem Cerotin am besten durch Behandeln mit Naphta-Alkohol oder Naphta-Aether befreit werden. Nachdem die Säure darauf von Baryt befreit worden ist, entfernt man die Naphta davon durch anhaltendes Kochen mit Wasser, und reinigt sie durch Krystallisiren mit Alkohol. Ihr Schmelzpunkt ist nun + 78—79°. Durch Analysen sowohl der Säure als auch ihres Silbersalzes wurde sie als dieselbe Säure erkannt, welche bei der Verseifung des englischen Bienenwachses erhalten wird, und welche vorhin unter dem Namen *Cerotinsäure* angeführt wurde.

Cerotinsäure.

Aus einigen, jedoch nicht vollendeten Versuchen über das *Verhalten der Cerotinsäure bei der Destillation* zieht Brodie den Schluss, dass sie grösstentheils unverändert überdestillirt werden kann, dass sich aber dabei zugleich eine geringe Portion von einem festen Kohlenwasserstoff und Wasser bilden.

Das Destillat, welches beim Erhitzen des chinesischen Wachses erhalten wird, besteht aus zwei Stoffen: *einer Säure,* welche mit Kali daraus ausgezogen werden kann, und welche nach dem Abscheiden aus dem Kalisalze und Krystallisiren mit Aether bei + 80° — 81° schmilzt und *Cerotinsäure* ist, und *einem anderen Körper,* welcher von dem Kali nicht angegriffen wird, und welcher, nachdem die Kaliseife durch Waschen mit Wasser davon entfernt worden ist, zwischen Löschpapier ausgepresst werden muss, um ihn von einem eingemengten Oel zu befreien. Darauf wird er umkrystallisirt zuerst mit Alkohol und darauf mit Aether. Er schmilzt dann bei + 57—58°, ist krystallinisch und dem Körper sehr ähnlich, welcher unter dem Namen Paraffin bekannt ist. Brodie

nennt ihn *Ceroten*, und fand ihn nach der Formel $C^{54}H^{54}$ zusammengesetzt, indem er bei der Analyse folgende Resultate bekam: Ceroten.

	Gefunden		Berechnet
C^{54}	85,60	85,20	85,71
H^{54}	14,39	14,23	14,28

Behandelt man das Ceroten mit Chlorgas, so wird es davon leicht angegriffen, es verliert dabei sein wachsartiges Ansehen, wird gummiähnlich und geht zuletzt in ein Harz über. Je nachdem der Gehalt an Chlor darin vermehrt wird, bekommt es eine immer härtere Beschaffenheit. Die Einwirkung des Chlors geht inzwischen sehr langsam vor sich. Als er die Producte von Zeit zu Zeit untersuchte, bekam er das *Chlorceroten* von so ungleicher Beschaffenheit, dass die Resultate der Analysen je nach der Dauer der Einwirkung mit den Formeln $C^{54}H^{35}Cl^{19}$, $C^{54}H^{33}Cl^{21}$ und $C^{54}H^{32}Cl^{22}$ übereinstimmten. Chlorceroten.

Durch wiederholte Destillationen, besonders wenn diese in einem zugeschmolzenen Rohr unter hohem Druck geschehen, wird das Ceroten in andere Kohlenwasserstoffe umgesetzt, welche einen von + 75 bis + 260° verschiedenen Siedepunkt haben, und es wird dabei zuletzt kein fester Körper mehr gebildet.

Wird das chinesische Wachs durch Umkrystallisiren mit Naphta oder Alkohol gereinigt, dann mit Aether ausgewaschen, mit Wasser ausgekocht und von Neuem mit Alkohol umkrystallisirt, so zeigt es nun seinen Schmelzpunkt bei + 82°, und die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet
C^{108}	82,31	82,16	82,32
H^{108}	13,57	13,58	13,71
O^{4}	4,12	4,26	4,06,

welche der Formel $C^{54}H^{56}O + C^{54}H^{53}O^{3}$ entspricht, so dass es also cerotinsaures Cerotyloxyd ist. Diese Formel erklärt ferner das Verhalten dieser Wachssorte bei der Verseifung und bei der Destillation.

Chinesischer Talg.

Bork[1]) hat einen chinesischen Talg untersucht. Derselbe hatte eine gelbgraue Farbe, 0,818 specif. Gewicht bei + 12°, schmolz bei + 37° und fing darauf erst bei + 30° wieder an zu erstarren, so dass er nicht eher wieder völlig hart war, als bei + 22°. Er löst sich leicht in Aether, aber schwierig in kaltem Alkohol, dagegen leicht in 75 Theilen siedendem Alkohol. Dieser Talg wird aus den Früchten des chinesischen Talgbaums *Stillingia sebifera* gewonnen. Aus den Schalen der Früchte kann mit Alkohol ein Fett ausgezogen werden, welches bei der Verseifung dieselbe fette Säure liefert, wie der Talg. Nachdem diese fette Säure aus ihrer Verbindung mit Kali durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden worden ist, reinigt man sie durch Umkrystallisirungen mit Alkohol, woraus sie dann in glänzenden Blättern anschiesst. Diese fette Säure, welche Bork

Stillistearinsäure.

Stillistearinsäure nennt, schmilzt bei + 61—62° und ist nach der Formel $\dot{H} + C^{30}H^{29}O^{5}$ zusammengesetzt, indem er bei den Analysen derselben folgende Resultate bekam:

	Gefunden					Berechnet
C^{30}	74,29	74,45	74,17	74,53	74,19	74,41
H^{30}	12,80	12,68	12,42	12,38	12,46	12,37
O^{4}	13,01	12,87	13,85	13,09	13,35	13,22

Diese Zusammensetzung ist dieselbe, als welche Berzelius[2]) aus Walter's Analyse der Bensäure

1) Öfvers. af. K. Vet. Ak. Förhandl. V, 106.
2) Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. V, 438.

(der festen Säure in Behenöl) abgeleitet hat. Aber da diese Bensäure schon bei + 52—53° schmilzt, so ist Bork der Ansicht, dass die Stillistearinsäure bestimmt davon verschieden sey.

Beim Zusammenschmelzen mit Bleioxyd verliert diese Säure 3,71 Proc. Wasser, was 1 Atom entspricht.

Das *Natronsalz* löst sich in 10 Theilen siedendem Alkohol. Aus mehr Alkohol krystallisirt es in dendritisch zusammengehäuften nadelförmigen Schuppen. Das neutrale Salz löst sich in wenig Wasser, wird aber diese Lösung mit mehr Wasser vermischt, so scheidet sich ein *zweifach-saures Natronsalz* ab.

Das *Silberoxydsalz* ist analysirt und dabei zusammengesetzt gefunden worden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{30}	52,59	52,11	51,64
H^{29}	8,58	8,72	8,30
O^{5}	6,44	6,58	6,88
Ag	32,39	—	33,20.

Stillistearinsaures Aethyloxyd wird erhalten, wenn man Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung der Säure in Alkohol einleitet. Es scheidet sich dabei als eine ölartige Schicht an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, und erstarrt nachher krystallinisch. Es riecht angenehm wachsähnlich, schmilzt bei + 22° und wird bei der Destillation zersetzt.

Die Stillistearinsäure giebt bei der Destillation ein Destillat, welches bei + 61—62° schmilzt.

Durch Auflösen und Umkrystallisiren mit Alkohol hat Borch das Stearin aus dem chinesischen Talg ausgezogen. Es schmilzt bei + 30° und wurde nach der Formel $C^{3}H^{2}O + C^{30}H^{29}O^{3}$ zusammenge-

setzt gefunden, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden		Berechnet
C^{35}	75,38	75,68	75,88
H^{31}	12,13	12,13	11,85
O^{4}	12,49	12,19	12,27

Es ist also stillistearinsaures Lipyloxyd. — Dieses Stearin entwickelt beim Erhitzen Acrolein.

Flüchtige Oele. Verhalten der flüchtigen Oele gegen Jod.

Will[1]) und Rhodius haben gefunden, dass wenn man Anisöl oder Fenchelöl in eine Lösung von Jodkalium in Wasser, welcher so viel Jod zugesetzt worden ist, als sie auflösen kann, tropft, eine dicke Gallert entsteht, woraus sich ein weisser Körper abscheidet, wenn man sie mit ihrem 6—8fachen Volum Alkohol vermischt. Anisöl und Fenchelöl verhalten sich dabei gleich, aber Cuminöl, Wermuthöl, Chamillenöl, Salbeiöl, Rautenöl, Nelkenöl und Pfeffermünzöl bilden kein ähnliches Product. Das Fenchelöl liefert davon 54,8 Procent. Das daraus erhaltene Product ist schön weiss, nicht krystallinisch, voluminös und elektrisch. Schmilzt weit über + 100° und erstarrt nachher zu einem Glas. Es verflüchtigt sich in höherer Temperatur und riecht wie Anisöl, selbst wenn es aus Fenchelöl bereitet worden ist. In Wasser und Alkohol ist es unlöslich, aber von Aether wird es in bedeutender Menge aufgelöst, und wird durch Alkohol daraus wieder abgeschieden. Kali, Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken selbst im Sieden nicht darauf ein. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es im Sieden langsam. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich dadurch roth, aber diese Farbe verschwindet, wenn man sie dann

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXV, 230.

mit Wasser verdünnt. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

Gefunden			Aus				
Aus Fenchelöl			Anisöl	Aeq.	Berechn.	Aeq.	Berechnet
C 77,90	78,00	77,68	77,20	30	78,2	30	77,99
H —	8,20	8,48	8,49	18	7,8	19	8,22
O —	13,80	13,84	14,31	4	13,9	4	13,79

Legt man hier die von Blanchet und Sell für die Zusammensetzung des Fenchelöls und Anisöls gefundene Formel = $C^{10}H^{6}O$ zu Grunde, um eine Zusammensetzungsformel für das neue Product aus diesen Oelen aufzustellen, so wird sie entweder = $C^{30}H^{18}O^{4}$, oder = $C^{30}H^{19}O^{4}$. Die erstere Formel, welche voraussetzt, dass 3 Atome Oel 1 Atom Sauerstoff aufgenommen haben, muss wohl als diejenige betrachtet werden, welche die Einwirkung des Jods besser erklärt, als die zweite Formel, indem diese voraussetzt, dass sich 3 Atome Oel mit 1 Atom Wasser vereinigt haben.

Leitet man Chlorgas so lange bei + 100° über den neuen Körper, als noch eine Zunahme im Gewicht stattfindet, so erhält man wiederum einerlei Product, mag dazu die neue Verbindung aus Fenchelöl oder aus Anisöl angewandt werden. Bei der Analyse des so durch Chlor hervorgebrachten Products würden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden		
	Aus Fenchelöl	Aus Anisöl	Berechnet
C^{30}	52,7	51,5	54,0
H^{15}	4,7	4,8	4,5
Cl^{3}	31,9	32,7	31,6
O^{4}	10,7	11,0	9,9,

wonach Will die Formel $C^{30}H^{15}Cl^{3}O^{4}$ dafür vorschlägt.

Terpin, Terpenthinöl-hydrat.

List[1]) hat den *Terpin* oder das früher sogenannte Terpenthinölhydrat untersucht. Er bereitete es nach Wiggers' Methode, und er bestätigt dabei die von diesem Chemiker gemachte Angabe, dass die Bildung dieses Körpers durch den Einfluss der Sonnenstrahlen befördert werde. Von der Mutterlauge wird er am besten durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt. List hat ferner die Angaben von Wiggers bestätigt, welche die Zusammensetzung sowohl des krystallisirten Terpins = $C^{20}H^{22}O^{6}$ als auch des geschmolzenen Terpins = $C^{20}H^{20}O^{4}$ = $C^{20}H^{17}O$ + $3\dot{H}$ betreffen, aber er führt an, dass das erstere schon unter + 100° schmilzt, während der Schmelzpunkt des letzteren + 103° und die Erstarrungs-Temperatur desselben + 91° ist. Kühlt man den geschmolzenen Terpin rasch ab, so erstarrt er zu einer zähen amorphen Masse, welche auch diese Beschaffenheit behält; berührt man sie aber mit einem spitzen Instrument, oder erwärmt man sie bis zu + 36°, oder haucht man darauf, oder lässt man sie mit Dämpfen von Alkohol in Berührung kommen, so fängt sie an zu krystallisiren. Der geschmolzene Terpin zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an, und nimmt dadurch an Volum zu. Der Terpin sublimirt sich in höherer Temperatur, aber nur in so weit, als ein Luftstrom durch den Apparat geht. Auch beim Kochen einer Lösung des Terpins in Wasser verflüchtigt sich viel davon mit den Wasserdämpfen.

Der Terpin wird in grosser Menge von krystallisirbarer Essigsäure aufgelöst. Concentrirte Salpetersäure löst ihn ebenfalls auf, aber in der Wärme ent-

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXVII, 362.
2) Berzelius' Jahresb. XXVII, 439.

wickelt die Lösung Stickoxydgas. Concentrirte Schwefelsäure bringt damit Terpinol hervor; und dieses bildet mit der Säure eine gelbrothe Masse, welche nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt kein lösliches Barytsalz liefert.

Den Körper = $C^{20}H^{17}O$, welchen Wiggers durch Destillation des Terpins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bekam, nennt List *Terpinol*, und er hat gefunden, dass er auch durch Einwirkung aller starken Säuren gebildet wird. Schwefelsäure eignet sich dazu am besten, aber die Bildung des Terpinols wird auch durch gewisse organische Säuren veranlasst. Der Einfluss der Säuren scheint nur ein katalytischer zu seyn. Auch saure Salze üben dieselbe Wirkung aus. Der Geruch des Terpinols ist angenehm. Es kocht bei + 168°, und das specif. Gewicht ist 0,852.

Wiggers hat früher gezeigt, dass wenn man Salzsäuregas durch Terpin leitet, ein nach dem Reinigen dünnflüssiges Oel erhalten wird, dessen Zusammensetzung = $C^{20}H^{17}Cl$ war. List hat nun das Einleiten des Salzsäuregases weiter fortgesetzt; es scheidet sich dabei ein Krystallpulver ab, welches den weiteren Einfluss verhindert. Das Krystallisations-Gefäss wurde daher erwärmt, um die Krystalle aufzulösen, und das Einleiten des Gases fortgesetzt, bis dasselbe nicht mehr absorbirt wurde. Darauf bildeten sich dann beim Erkalten Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren mit Alkohol vollkommen perlmutterglänzend und nach der Formel $C^{20}H^{18}Cl^2 = C^{20}H^{17}Cl + HCl$ zusammengesetzt waren, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	57,085	57,475
H^{18}	8,719	8,603
Cl^{2}	34,457	33,922

Sie sind also eben so zusammengesetzt, wie die Chlorverbindung, welche schon früher aus Citronenöl [1]) dargestellt worden ist; inzwischen haben sie andere Eigenschaften. Sie lösen sich nämlich in bedeutender Menge in Alkohol auf, während die Verbindung aus Citronenöl nur wenig davon aufgelöst wird. Ihr Schmelzpunkt ist + 50° und die Erstarrungs-Temperatur + 46°. Man erhält sie auch, wenn das Terpinol mit Chlorwasserstoffsäuregas, und selbst wenn Terpin oder Terpinol mit concentrirter flüssiger Chlorwasserstoffsäure behandelt wird. Bei der Destillation entwickelt die Verbindung Chlorwasserstoffsäure, und wird die Destillation mehrere Male nach einander wiederholt und das Destillat zuletzt über kaustischen Kalk rectificirt, so erhält man ein dünnflüssiges, sehr stark Licht brechendes Oel, welches nach Rosmarin riecht, und welches nach der Formel $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt ist. Dieses Oel liefert mit Salzsäure nicht wieder die feste Verbindung, so wie es auch mit Salpetersäure und Alkohol nicht wieder Terpin bildet. Kocht man die Chlorverbindung mehrere Tage lang mit Wasser, so zersetzt sie sich mit Bildung von Terpinol.

Römisches Kamillenöl.

Gerhardt [2]) hat das aus Anthemis nobilis dargestellte sogenannte römische Kamillenöl untersucht. Es hatte eine grüne Farbe und einen angenehmen Geruch. Es fängt bei + 160° an zu sieden und

1) Berzelius' Jahresb. XIV, 304.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 96.

die Siede-Temperatur steigt dann allmälig auf + 180°—190°, bei welchem Grade sie sich lange Zeit erhält und ⅔ von dem Oel überdestilliren. Zuletzt erhöht sich der Siedepunkt bis auf + 210°, was durch eingemengtes Harz veranlasst wird. Das zwischen + 200 und 210° überdestillirte Oel fand Gerhardt bei der Analyse procentisch zusammen gesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C	75,57	76,61	76,00
H	10,57	10,66	10,78
O	13,86	12,73	13,22

Das auf diese Weise rectificirte Oel reagirt schwach sauer. Eine Lösung von kaustischem Kali in Wasser greift es nicht an; erhitzt man es dagegen mit Kalihydrat, so bildet sich eine gelatinöse Masse, ohne dass sich dabei ein Gas entwickelt, und Wasser scheidet aus dieser Masse unverändertes Oel ab. Erhitzt man die gelatinöse Masse weiter, oder erhitzt man das römische Kamillenöl mit einer Lösung von Kali in Alkohol, so bildet sich eine Säure unter Freiwerden eines Kohlenwasserstoffs.

Schmilzt man das römische Kamillenöl mit einem Ueberschuss an Kali zusammen, so schwillt die Masse bedeutend auf, es geht Wasserstoffgas weg, so wie auch ein angenehm riechender Kohlenwasserstoff. Behandelt man darauf das Kalisalz mit Schwefelsäure im Ueberschuss, so entwickeln sich scharfe Dämpfe, welche sich leicht zu schönen Nadeln condensiren. Diese Nadeln lassen sich mit Wasser umkrystallisiren, sind sehr schmelzbar und verflüchtigen sich im Sieden mit Wasserdämpfen. Bei einer Analyse der geschmolzenen Säure wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden.	Berechnet
C^{10}	59,7	60,0
H^{8}	8,0	8,0
O^{4}	32,3	32,0

wonach es scheint, dass sie Angelikasäure ist. Diese Säure ist in dem römischen Kamillenöl enthalten und darin die Ursache, dass dasselbe sauer reagirt. Sie scheint sich darin in Folge einer reinen Oxydation zu bilden.

Kocht man das römische Kamillenöl einige Minuten lang mit einer Lösung von Kali in Alkohol, so vereinigt sich der Sauerstoff-haltige Theil mit dem Kali, während ein Kohlenwasserstoff in dem Alkohol aufgelöst bleibt. Wird diese Lösung abdestillirt und die rückständige trockne Masse mit Schwefelsäure vermischt, so scheidet sich eine ölartige Säure ab, welche den Geruch der *Valeriansäure* besitzt, und dass sie diese Säure ist, bestätigte sich durch die Bestimmung der Quantität von Basis, welche in ihrem Barytsalze und Silbersalze gebunden wird.

Der Kohlenwasserstoff, welcher bei der Behandlung des römischen Kamillenöls mit Kalihydrat frei wird, oder bei der Behandlung des Oels mit einer Lösung von Kali in Alkohol aufgelöst bleibt, riecht, nachdem er über Kalium rectificirt worden ist, nach Citronen und kocht bei + 175°. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	87,8	88,2
H^{16}	11,8	11,8

wonach Gerhardt die Formel $C^{20}H^{16}$ dafür aufstellt. Mit rauchender Schwefelsäure geht er keine Verbindung ein.

Gerhardt konnte den Sauerstoff-haltigen Theil

des römischen Kamillenöls nicht im reinen Zustande darstellen. Inzwischen glaubt er, dass er von $C^{10}H^{8}O^{2}$ ausgemacht werde, und er nennt ihn den Aldehyd der Angelikasäure. Das Oel selbst betrachtet er als ein Gemenge von $C^{20}H^{16}$ mit dem eben angeführten Aldehyd.

Rautenöl.

Gerhardt[1]) hat ferner das flüchtige Oel aus der Ruta graveolens untersucht, welches schon vor einigen Jahren von Will[2]) studirt wurde. Dieses Oel fängt bei + 218° an zu sieden, aber dieser Siedepunkt erhöht sich dann allmälig bis auf + 236°. Nach der Rectification kocht es bei + 233°. Die zuerst überdestillirte Portion wurde zusammengesetzt gefunden aus:

C	77,65
H	12,80
O	9,55,

welches Resultat zu keiner Formel führt, sondern nur ein Gemisch auszuweisen schien. Als dann der zuletzt übergegangene Drittheil der Analyse unterworfen wurde, so gab dieser folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	76,69	76,95	76,92
H^{20}	12,87	12,85	12,84
O^{2}	10,44	10,20	10,24,

welche mit der Formel $C^{20}H^{20}O^{2}$ übereinstimmen.

Wird das Rautenöl mit einem Gemisch von Kalk und Kali behandelt, so vereinigt es sich damit, und erhitzt man das Gemisch bis zu + 290°, so entwickelt sich daraus kein Gas. Setzt man dann Chlorwasserstoffsäure zu dem gelben Rückstande, so giebt

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 103.
2) Berzelius' Jahresbericht XXI, 361.

er ein Harz, so wie auch noch viel unverändertes Oel. Leitet man das Rautenöl über geschmolzenes Chlorcalcium, so entwickelt sich viel Kohlenwasserstoff; aber diese Verhältnisse sind nicht weiter studirt worden.

Löst man das Rautenöl in der 3 bis 4 fachen Volummenge Alkohol und leitet man in diese Lösung einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäuregas, so scheidet sich aus der braunen rauchenden Flüssigkeit (nachdem die flüchtigsten Theile davon abdestillirt worden sind) durch Wasser ein Oel ab, welches nach der Rectification einen angenehmen Fruchtgeruch besitzt. Es kocht zwischen + 230 und 235°, wird nicht von Kali angegriffen, erstarrt viel eher, als Rautenöl, und die Krystalle schmelzen bei + 13°. Inzwischen hat sich dieses Oel bei der Analyse eben so zusammengesetzt herausgestellt, wie das Rautenöl, und Gerhardt betrachtet es daher als eine isomerische Modification von diesem.

Gerhardt bemerkt, dass das Rautenöl so zusammengesetzt sey, wie wenn es der Aldehyd der Caprinsäure wäre. Salpetersaures Silberoxyd wird nicht dadurch verändert, aber nach einem Zusatz von Ammoniak wird Silber daraus reducirt.

Erhitzt man 1 Theil Rautenöl mit gewöhnlicher Salpetersäure, und setzt man dann ein gleiches Volum Wasser zu, so findet darauf eine heftige Einwirkung statt, und wenn man nach Beendigung derselben noch so lange kocht, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, die Lösung abgiesst und den Rückstand mit Kali behandelt, so scheidet sich ein nicht saures, aber scharf riechendes Oel ab. Wird darauf die Kalilösung durch Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich eine ölartige Säure ab, welche sich

nachdem sie durch Destillation von einem harzartigen Körper befreit worden war, als *Pelargonsäure* heraus- Pelargonsäure. stellte.

Die Pelargonsäure ist wenig löslich in Wasser, aber doch so viel, dass das Wasser Lachmuspapier röthet. Beim Behandeln mit Ammoniak bildet sie eine gelatinöse, durchsichtige Masse, welche sich in mehr Wasser oder in warmem Wasser auflöst, aber aus dem letzteren scheidet sich das Ammoniaksalz beim Erkalten, gleichwie Stärke, wieder ab. Das Salz löst sich leicht in Alkohol.

Das Barytsalz schiesst aus Alkohol in glänzenden Blättern an. Nach einer Mittelzahl von 5 unter sich übereinstimmenden Analysen enthält dasselbe 30,26 Barium, was mit der Formel $\dot{Ba}C^{18}H^{17}O^{5}$ übereinstimmt, indem diese 30,2 Procent Barium voraussetzt. Es löst sich beim Siedpunkte in vielem Wasser auf.

Das aus der Pelargonsäure bereitete Silberoxydsalz wurde nach dem Trocknen bei + 160° zusammen gesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	40,3	40,7
H^{17}	6,4	6,4
O^{4}	12,4	12,2
Ag	40,8	40,7.

Setzt man eine Lösung von pelargonsaurem Ammoniumoxyd in Alkohol zu salpetersaurem Kupferoxyd, so bildet sich ein grünblauer Niederschlag, welcher in siedendem Alkohol auflöslich ist. Beim Verdunsten setzt die Alkohollösung ölartige Tropfen ab, die mit Alkohol eine Lösung geben, aus welcher sie beim Erkalten wieder in Körnern auskrystallisiren, welche nach dem Trocknen bei + 100° analysirt wurden und dabei Resultate gaben, die der Formel

$\dot{C}uC^{18}H^{17}O^5 + 2\dot{H}$ entsprechen, indem darin 19,3 Kupferoxyd gefunden wurden und die Rechnung 19,2 davon verlangt.

Gerhardt giebt an, dass er bei der Behandlung des Rautenöls mit Salpetersäure auch noch eine andere Säure bekommen habe, deren Barytsalz sich in Alkohol weniger leicht löslich zeigte, als das pelargonsaure Salz. Nach dem darin gefundenen Gehalt an Barium, nämlich = 28,2 Proc., hält er die Säure darin für Caprinsäure, weil caprinsaurer Baryt, $\dot{B}aC^{20}H^{19}O^3$, 28,4 Procent Barium enthält. Die durch Schwefelsäure daraus abgeschiedene Säure besass einen Bockgeruch.

Cahours[1]) hat, wie es scheinen will, schon früher, als Gerhardt, das Rautenöl untersucht. Dasselbe besitzt seiner Angabe zufolge nach mehrfachen Rectificationen einen fixen Siedepunkt von + 228—230°. Zwischen — 1 und 2° erstarrt es zu durchsichtigen glänzenden Nadeln, und diese Krystalle wurden bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

C^{20}	76,59	76,75	76,89
H^{20}	12,83	12,89	12,76
O^2	10,58	10,36	10,36

Diese Resultate stimmen mit der von ihm und von Gerhardt vorgeschlagenen Formel $C^{20}H^{20}O^2$ überein. Cahours erklärt sie für den Aldehyd der Capronsäure.

Rautensäure. Durch Behandlung des Rautenöls mit concentrirter Salpetersäure bildet sich nach Cahours eine fette Säure, welche er *Rautensäure* nennt. Sie ist nach der Formel $C^{20}H^{20}O^4 = \dot{H} + C^{20}H^{19}O^3$ zusammengesetzt, und soll viele Aehnlichkeit mit der

1) Compt. rend. XXVI, 262.

Caprinsäure und Capronsäure haben. Behandelt man die Rautensäure mit Phosphorsuperchlorid, so bildet sich ein flüchtiges Liquidum, welches Cahours *Rutylchlorür* nennt, und welches nach der Formel $C^{20}H^{19}ClO^{2}$ zusammengesetzt sein soll. Beim Behandeln dieses Chlorürs mit Kali sollen rautensaures Kali und Chlorkalium gebildet werden.

Je nachdem das Rautenöl einer längeren oder kürzeren Einwirkung der stärkeren Salpetersäure ausgesetzt wird, soll man verschiedene Säuren erhalten, z. B. = $C^{18}H^{18}O^{4}$, $C^{16}H^{16}O^{4}$ und ausserdem selbst noch solche, welche eine noch einfachere Zusammensetzung haben.

Oel aus der Matricaria Parthenium.

Dessaignes und Chautard[1]) haben das grüne Oel untersucht, welches durch Destillation der blühenden Zweige von Matricaria Parthenium mit Wasser erhalten wird. Das Oel setzt zuweilen, aber nicht immer, ein Stearopten ab, wenn man es ruhig stehen lässt. Kühlt man es aber bis zu — 4—5° ab, so erhält man davon immer eine bedeutende Menge in Krystallen. Dieses Stearopten riecht stark nach Campher, schmilzt bei + 175° und siedet bei + 204°. Die procentische Zusammensetzung wurde wie folgt gefunden:

C 78,76
H 10,69
O 10,55

so dass sie also dieselbe ist, wie die des Camphers der Laurineen.

Das von dem Stearopten durch freiwilliges Absetzen befreite Oel wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

1) Journ. de Pharm. XIII, 241.

C	77,60	77,96
H	10,37	10,60
O	12,03	11,44.

Das Matricariaöl scheint ein Gemenge von mehreren Oelen zu seyn. Es fängt bei + 160° an zu kochen, aber der Siedepunkt steigt dann bald nachher auf + 205°, und zwischen 205 und 220° destillirt der grössere Theil davon ab, mit Hinterlassung eines gefärbten Rückstandes. Die verschiedenen Fractionen der Destillation zeigten sich folgendermaassen zusammengesetzt:

	160—168	170—180	210—216	216—220°
C	86,46	85,77	77,02	76,92
H	11,58	11,22	10,24	10,37
O	1,96	3,01	12,72	12,71,

weshalb Dessaignes und Chautard der Ansicht sind, dass in diesem Oel ein Kohlenwasserstoff = C^5H^4 enthalten sey, und ausserdem ein anderes Sauerstoff-haltiges Oel, welches aber mehr Sauerstoff enthält, als Campher.

Verhalten des Camphers gegen gewisse Gase.

Bineau[1]) hat das Verhalten des Camphers gegen einige Säuren untersucht. Der Campher absorbirt unter dem gewöhnlichen Atmosphären-Druck und bei gewöhnlicher Temperatur begierig schwefligsaures Gas, und er bildet damit eine flüssige farblose Verbindung, welche schwerer als Wasser ist, und welche Jod in reichlicher Menge auflöst. In Berührung mit der Luft giebt sie bald schweflige Säure ab, mit Zurücklassung von reinem Campher, und dasselbe findet auch statt, wenn man die Verbindung mit Wasser behandelt. Die Quantität der schwefligen Säure, welche von einer bestimmten Menge des Camphers

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 326.

absorbirt wird, ist sehr veränderlich und abhängig sowohl von der Temperatur als auch von dem Luftdruck. Der mit schwefliger Säure gesättigte Campher kann noch eine bedeutende Quantität Campher auflösen, ohne dass er sein äusseres Ansehen verliert.

Im Stickoxyd erleidet der Campher keine Veränderung, lässt man aber noch Sauerstoffgas hinzutreten, so bildet sich dieselbe Verbindung, wie wenn man den Campher mit Untersalpetersäure behandelt. Die gebildete Verbindung ist flüssig und gelb gefärbt, stösst in der Luft rothe Dämpfe aus, bis sie sich mit einer Kruste von Campher überzogen hat. Von Alkohol und Aether wird sie mit Gas-Entwickelung aufgelöst. Sie löst auch Jod auf, aber in geringerer Menge, als die Verbindung mit schwefliger Säure. Setzt man diese Verbindung der Einwirkung von schwefliger Säure aus, so wird diese absorbirt unter Entwickelung von rothen Dämpfen, und es bildet sich dann eine krystallinische Verbindung, welche in der Luft rothe Dämpfe ausstösst, und welche sehr zerfliesslich ist. Durch Wasser wird sie zersetzt und Campher daraus niedergeschlagen. Bei ihrer Analyse wurden keine übereinstimmende Resultate erhalten.

Der Campher absorbirt ferner Chlorwasserstoffsäuregas, aber die Quantität von diesen variirt sehr sowohl nach der Temperatur als auch nach dem Druck.

Fluorkieselgas uud Schwefelwasserstoffgas üben bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf den Campher aus.

Das Gas von wasserfreier Schwefelsäure verwandelt den Campher in eine weiche und schwach braune Masse, woraus Wasser den grössten Theil des Camphers wieder abscheidet.

Furfurol.

Das Oel, welches zuerst von Döbereiner bei der künstlichen Bereitung von Ameisensäure als ein Nebenproduct entdeckt wurde, von dem aber Stenhouse[1]) nachher zeigte, dass es auch ohne die Mitwirkung von Braunstein hervorgebracht werden könne, hat in den letzteren Zeiten durch die von Fownes[2]) darüber gemachten Erfahrungen ein grosses Interesse gewonnen. Mit diesem Oel, welches jetzt *Furfurol* genannt wird, hat nun Cahours[3]) einige Untersuchungen angestellt. Er destillirte 1,5 Kilogrammen Kleie mit einem Gemisch von 1,5 Kilogrammen concentrirter Schwefelsäure und 3 Liter Wasser und er bekam dabei 2,73 Procent Furfurol vom Gewicht der Kleie. Als er dann 2 Kilogr. Kleie mit einem Gemenge von 1,5 Kilogr. Schwefelsäure und 4 Liter Wasser destillirte, erhielt er nur 2,52 Proc. vom Gewicht der Kleie, und bei einem dritten Versuche lieferten 4 Kilogr. Kleie durch Destillation mit 3,2 Kilogr. Schwefelsäure und 10 Liter Wasser 2,58 Procent Furfurol. Da dieses Oel in der Kleie noch nicht fertig gebildet enthalten ist, und man es nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Lignin, Stärke oder Gluten erhält, so glaubt Cahours, dass es auf Kosten eines anderen in der Kleie vorhandenen Körpers gebildet werden müsse. Cahours fand den Siedepunkt des Furfurols = 162° und das specifische Gewicht des Gases davon = 3,342 und 3,346. Er hat es analysirt, und die dafür gefundene procentische Zusammensetzung stimmt mit der nach Fownes' Analyse überein, nämlich:

1) Berzelius' Jahresb. XXI, 328.
2) das. XXVI, 582.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 277.

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	62,31	62,38	62,50
H^4	4,29	4,23	4,17
O^4	33,40	33,39	33,31

Er ist daher der Ansicht, dass die Formel, welche die Zusammensetzung des Furfurols repräsentirt, = $C^{10}H^4O^4$ werden muss, weil das danach berechnete specif. Gewicht für das Gas = 3,349 wird. Chlor und Brom verwandeln das Furfurol in schwarze harzartige Producte. Das Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure ist Oxalsäure. Ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure so wie auch Chromsäure verwandeln dasselbe in eine braune Masse.

Cahours giebt an, dass er Fownes' ältere Angaben bestätigt gefunden, und die Beobachtung gemacht habe, dass wenn das Furfuramid (das Product der Einwirkung von Ammoniak auf Furfurol) in Alkohol aufgelöst der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird, aus einer verdünnten Lösung und beim langsamen Einleiten des Gases ein weisses krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird, dass aber, wenn die Lösung concentrirt und warm ist, und wenn das Einleiten des Gases rasch geschieht, sich ein harzartiger Körper bildet und abscheidet, der aber dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das krystallinische Pulver. Die so gebildete Verbindung nennt Cahours *Thiofurfol*, und er fand sie zusammengesetzt aus:

Thiofurfol.

	Gefunden			Berechnet
C^{10}	53,78	55,63	53,29	53,58
H^4	3,74	3,64	—	3,58
S^2	28,28	28,17	—	28,58
O^2	—	—	—	14,26

aber er glaubt, dass die Elemente in der Formel verdoppelt werden müssen.

Leitet man Selenwasserstoff in eine Lösung von Furfuramid in Alkohol, so bekommt man eine analoge Selenverbindung, welche er *Selenfurfol* nennt, und welche nach der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analog zusammengesetzt zu sein scheint, wie das Thiofurfol, nur dass sie Selen anstatt Schwefel enthält.

Das Thiofurfol schmilzt beim Erhitzen und stösst dann einen starken angenehmen Geruch aus. Es verbrennt mit blauer wenig rusender Flamme. Bei der Destillation giebt es einen schönen, krystallinischen, Schwefel-freien Körper, welcher nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren mit Alkohol gelblich und diamantglänzend ist, in Nadeln krystallisirt, sich nicht in kaltem Wasser löst und auch nur in geringer Menge in warmem Wasser. Dagegen wird er leicht von Aether und Alkohol aufgelöst und die Lösung in dem letzteren färbt sich leicht braun. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure. Dieser Körper wurde von Cahours zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden					Berechnet
C^{18}	72,72	72,90	72,87	72,99	72,89	72,97
H^{8}	5,31	5,24	5,36	5,20	5,23	5,40
O^{4}	21,81	21,86	21,77	21,81	21,88	21,73,

er schlägt daher die Formel $C^{18}H^{8}O^{4}$ dafür vor, glaubt aber doch, dass das wahre Atomgewicht vielleicht ein Multiplum davon seyn könne.

Sinapis nigra und alba.

Cassebaum[1]) hat die Bereitungsmethode der im schwarzen und weissen Senf angegebenen verschiedenen Bestandtheile genauer geprüft.

1) Archiv der Pharm. LIV, 301.

Durch Auspressen des schwarzen Senfs bekam er 20 Proc. von einem fetten Oele. Was das Sinapisin und Sulfosinapisin anbetrifft, so hat er es nach den Methoden, welche zu deren Bereitung von anderen Chemikern angewandt worden sind, nicht darstellen können. Eben so stellt er die Existenz des grünen Körpers in Abrede, welcher nach Fauré durch Aether daraus ausziehbar seyn sollte. Bei den Versuchen, um nach Fremy's und Bussy's Angaben das myronsaure Kali daraus darzustellen, zeigte es sich, dass die danach erhaltenen Krystalle schwefelsaures Kali waren. Als er dann den bereits mit Alkohol behandelten Rückstand von schwarzem Senf mit lauwarmem Wasser auszog, die Lösung verdunstete und den Rückstand mit Alkohol vermischte, so schied sich daraus eine klebrige Masse ab, welche von Bussy nicht bemerkt worden war, und welche bei der Behandlung mit Myrosin Senföl bildete.

Das Myrosin wird am besten nach Bussy's Angabe erhalten, wenn man nämlich den durch Pressen von fetten Oelen befreiten Kuchen von schwarzem Senf mit siedendem Wasser (Alkohol?) behandelt, den Rückstand mit 2 — 3 Theilen kaltem Wasser anrührt, die entstehende Lösung abfiltrirt und einige Tage bei + 56° stehen lässt, dann verdunstet und mit Alkohol vermischt, welcher nun das Myrosin als weisses Pulver abscheidet, characterisirt durch seine Eigenschaft, dass es mit dem Mehl von schwarzem Senf die Bildung des flüchtigen Senföls veranlasst.

Was das Senföl anbetrifft, so findet sich dieses bekanntlich nicht fertig gebildet in dem schwarzen Senf, sondern es wird durch den Einfluss des Myrosins auf andere Bestandtheile darin, oder auf den nach Cassebaum vorhin erwähnten klebrigen Kör-

per hervorgebracht. Cassebaum hat folgende Methode angegeben, um dieses Oel in grösster Quantität zu erhalten: Man lässt den durch Auspressen von fettem Oel befreiten Senf mit kaltem Wasser mehrere Stunden lang maceriren, und destillirt dann die Masse in einer verzinnten Blase (weil das Oel in einer kupfernen zersetzt wird) so rasch wie möglich, nachdem man der Masse in der Blase so viel Kochsalz zugesetzt hat, als man Senf angewandt hätte.

Zur Bereitung des Sulfosinapisins aus weissem Senf empfiehlt Cassebaum die von Henry und Garot angegebene Methode, und durch seine Versuche mit weissem Senf glaubt er überhaupt zu folgenden Resultaten gekommen zu seyn: 1) Der weisse Senf enthält kein flüchtiges Oel; 2) Die saure Reaction der Auszüge von weissem Senf sowohl mit Alkohol als auch mit Wasser rührt nicht von Rhodanwasserstoffsäure her; 3) Die Eigenschaft, Eisenoxydsalze zu röthen, gehört dem Sulfosinapisin an; 4) Die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Alkalien Senföl zu bilden, kommt nicht dem Sulfosinapisin zu.

Harze. Dammarharz. Dulk [1]) hat das Dammarharz studirt, und er ist dabei zu anderen Resultaten gekommen, als welche bereits darüber von Thomson [2]) vorgelegt worden sind. Das Harz fängt bei + 73° an zu schmelzen, und es lässt beim Verbrennen 0,215 Procent von einer Asche zurück, welche aus Schwefelsäure, Eisenoxyd, Kalk und besonders aus Kali besteht. Von Alkohol und Aether wird es nur theilweise aufgelöst, aber vollständig von fetten und flüchtigen Oelen, so wie auch von concentrirter Schwefelsäure. Aus der

1) Journ. für pract. Chemie XLV, 16.
2) Berzelius' Jahresbericht XXI, 490.

Lösung in Schwefelsäure schlägt Wasser dasselbe wieder nieder, aber sowohl die grüne Farbe als auch die Eigenschaft des wieder Abgeschiedenen, dass es erst bei + 84° erweicht und bei + 100° schmilzt, scheinen auszuweisen, dass es sich durch die Säure verändert habe. Durch Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure, Kali und Ammoniak wird das Dammarharz selbst in der Wärme nicht verändert. Salpetersäure verwandelt es, je nach ihrer ungleichen Concentration, in verschiedene Producte. Durch Behandeln mit chlorsaurem Kali, Salzsäure und Wasser wird es in einen Körper verwandelt, welcher etwa 26 Procent Chlor enthält. Das Harz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

C	82,53
H	11,29
O	6,18

Schwacher Alkohol zieht aus dem Dammarharze 36 Procent *Dammarylsäurehydrat*, darauf löst absoluter Alkohol 43 Proc. *wasserfreier Dammarylsäure* daraus auf, hierauf zieht Aether 13 Proc. *Dammaryl* aus, und nun sind noch 8 Proc. Rückstand, welche von einem Körper ausgemacht werden, den Dulk Dammarylhalbhydrat nennt.

Die *wasserhaltige Dammarylsäure* ist weich, sehr elektrisch und schmilzt bei + 56°. Ihre Lösung in Alkohol röthet schwach Lackmus. Nach einer Mittelzahl von 4 Analysen wurde diese Säure zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{45}	79,86	79,65
H^{37}	10,80	10,90
O^{4}	9,52	9,44

und Dulk stellt dafür die Formel $C^{45}H^{36}O^{5} + \dot{H} =$

$\dot{H}\overline{Da}$ dafür auf. Mit Kali hat er zwei braune, in Alkohol und in Aether lösliche Salze dargestellt, welche er mit den Formeln $\dot{K}\overline{Da}^2$ und $\dot{H}\dot{K}\overline{Da}^3$ vorstellt. Mit Bleioxyd, Kupferoxyd konnten keine constanten Verbindungen hervorgebracht werden, so wie es auch nicht glückte, mit Silberoxyd eine Verbindung zu erhalten.

Die *wasserfreie Dammarylsäure* schmilzt bei + 60°, ist schwerer als Wasser und reagirt stärker sauer auf Lackmus, wie die vorhergehende Säure. Als Mittel von 3 Analysen wurde die Säure zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{45}	81,81	81,81
H^{36}	11,10	10,90
O^3	7,09	7,28,

wonach Dulk dafür die Formel $C^{45}H^{36}O^3 = \overline{Da}$ aufstellt. Ausserdem scheint er die Verbindungen $\dot{Ag}\dot{H}^2\overline{Da}^4$ und $\dot{Ag}\dot{H}\overline{Da}^3$ dargestellt zu haben. Da Dulk aus seinem Dammarsäurehydrat keine Silberoxyd-Verbindung hervorzubringen vermochte, aber bei der Darstellung einer solchen mit der wasserfreien Säure auf keine Hindernisse gestossen zu sein scheint, so hat man wohl Grund, die von ihm für diese Säuren angegebenen Formeln in Frage zu stellen, ob sie wirklich in dem einfachen wechselseitigen Verhältniss zu einander stehen, wie die Formeln ausweisen.

Der Theil des Dammarharzes, welcher nach der Behandlung mit schwachem und starkem Alkohol durch Aether aus dem Rückstande ausgezogen wird, ist von Dulk *Dammaryl* genannt worden. Er muss aufs Sorgfältigste gegen den Zutritt der Luft ge-

schützt werden, weil er leicht Sauerstoffgas absorbirt. Er ist ein weisses, glänzendes, amorphes, geschmack- und geruchloses, voluminöses und elektrisches Pulver, welches von Aether und Oelen aufgelöst wird, bei + 145° erweicht, aber erst bei + 190° zu einem klaren, gelben Glas schmilzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Mittel der Analysen	Berechnet
C^{45}	88,28	88,23
H^{36}	11,97	11,77,

was mit der Formel $C^{45}H^{36}$ übereinstimmt. Bei der Analyse eines Dammaryls, welches längere oder kürzere Zeit dem Zutritt der Luft ausgesetzt gewesen war, stellten sich sehr weit vorgeschrittene Oxydationsproducte heraus. Durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wurde ein Product erhalten, welches nahezu 34 Proc. Chlor enthielt.

Der in Aether unlösliche Theil des Dammarharzes war grau gefärbt, glänzend, erweichte bei + 205° und schmolz bei + 215°. Er löste sich nicht in Essigsäure, Ammoniak und Kali, dagegen aber in Terpenthinöl und Schwefelsäure. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Mittel der Analysen	Berechnet
C^{90}	86,53	86,96
H^{75}	11,75	11,75
O	1,72	1,29,

und da sich diese Resultate mit der Formel $2C^{45}H^{36} + \dot{H}$ repräsentiren lassen, so nennt Dulk diesen Theil des Dammarharzes Dammarylhalbhydrat.

Drachenblut mit Salpetersäure.

Blumenau[1]) giebt an, dass er durch Behandlung

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 127

des Drachenbluts mit sehr schwacher Salpetersäure mehrere Producte von eigenthümlicher Art erhalten habe welche er jedoch nicht genauer studirt hat.

Guajacharz.

Schönbein[1]) hat sich mit einer genaueren Erforschung der Umstände beschäftigt, unter welchen eine Lösung von Guajacharz eine blaue Farbe annimmt, und unter welchen sie wieder verschwindet.

Schunck über Krapp.

Schunck[2]) hat die Krappwurzel untersucht, und dabei Wurzeln angewandt, welche erst wenige Wochen alt waren. Wird diese Wurzel mit siedendem Wasser ausgezogen, die dunkelbraune Flüssigkeit filtrirt und mit einer Säure versetzt, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher alle Farbstoffe des Krapps enthält, und welcher überhaupt aus 7 verschiedenen Stoffen besteht, nämlich aus 2 Farbstoffen: *Alizarin* und *Rubiacin* (einem neu entdeckten Farbstoff), zwei Harzen, einen Bitterstoff: *Rubian*, Pecktinsäure, und einem dunkelbraunen Körper, der wahrscheinlich ein oxydirter Extractivstoff ist. Wird dieser dunkelbraune Niederschlag mit Wasser gekocht, so löst sich das Alizarin auf (welches sich jedoch beim Erkalten harzähnlich wieder abscheidet), so wie auch das Rubian und die Pektinsäure. Der Rückstand hat dann eine hellere Farbe, und beim Umrühren im Sonnenschein bemerkt man darin krystallinische Theile, welche von Rubiacin ausgemacht werden. — Kocht man den dunkelbraunen Niederschlag mit Alkohol, so löst dieser Alizarin, Rubiacin, Rubian, und die beiden Harze auf, während die Pektinsäure und der extractähnliche Körper zurückbleiben. — Beim Kochen des dunkelbraunen Nieder-

1) Poggend. Ann. LXXIII, 489. LXXV, 351.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 174.

schlags mit verdünnter Salpetersäure werden Alizarin, Rubian und der extractähnliche Körper zerstört, während Rubiacin, die beiden Harze und Pektinsäure unverändert bleiben, so dass dann der Rückstand, welcher vor der Behandlung ein sehr färbendes Vermögen besass, dieses nach derselben verloren hat.

Um die in dem angeführten dunkelbraunen Niederschlag vorhandenen Körper von einander zu scheiden, so hat Schunck das folgende Verfahren dabei angewandt: Nachdem die zur Fällung angewandte Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen worden war, wurde der noch feuchte Niederschlag mit Alkohol behandelt. Aus der in der Siedhitze abfiltrirten gelbbraunen Lösung schied sich beim Erkalten ein braunes Harz ab. Wenn dann die wieder erhitzte Lösung mit Thonerdehydrat behandelt wurde, so schlugen sich Alizarin, Rubian, Rubiacin und ein Theil des Harzes mit der Thonerde nieder, und wurde der Niederschlag mit Alkohol gewaschen und darauf mit einer starken Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, so lösten sich in dieser alle die angeführten Körper auf mit Ausnahme des Alizarins. Wird diese Alizarin-Thonerde nun mit siedender Chlorwasserstoffsäure behandelt, so scheidet sich das Alizarin als ein Krystallpulver ab, welches durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt und dann durch Schlämmen von einem Harz befreit wird, wodurch es zuweilen verunreinigt ist.

Die braunrothe Lösung, womit der Thonerde-Niederschlag gekocht worden ist, wird mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, welche dann Rubiacin, Rubian und zwei Harze in braunen Flocken daraus abscheidet. Dieser Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, wobei wenn die Säure entfernt worden ist,

das Rubian anfängt sich mit gelber Farbe aufzulösen, und wird nun das Waschwasser verdunstet, so erhält man es in Gestalt eines durchsichtigen gelben Extracts. Das Rubian wird darauf von eingemengter Pektinsäure durch Auflösen in Alkohol gereinigt. Der in Wasser unlösliche Theil wird von Rubiacin und zwei Harzen ausgemacht. Man kocht ihn mit einer Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd, worin sich Rubiacin (welches sich dabei jedoch durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft einen bedeutenden Theil nach in Rubiacinsäure verwandelt und als solche gelöst wird) und ein von den Harzen, das Alphaharz, auflösen, während das Betaharz in Verbindung mit Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Wird die Eisenlösung dann mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so schlagen sich Rubiacin, Rubiacinsäure und das Alphaharz nieder, welche darauf durch Behandeln mit siedendem Alkohol von einander getrennt werden, indem dabei die Rubiacinsäure aufgelöst bleibt, so dass sie nun durch Auflösen in kohlensaurem Kali und Krystallisiren des gebildeten rubiacinsauren Kali's gereinigt werden kann. Das Rubiacin kann nur schwierig durch Umkrystallisiren von dem Alphaharze gereinigt werden; man kann aber das letztere dadurch rein erhalten, dass man das Gemenge von beiden Körpern mit siedendem Wasser behandelt, indem dabei das Harz zu dunkelbraunen Tropfen schmilzt, welche niedersinken, während das Rubiacin aufgeschlämmt bleibt und abgegossen werden kann.

Den Theil des dunkelbraunen Niederschlags, welcher bei der Behandlung mit siedendem Alkohol ungelöst bleibt, giebt die Pektinsäure, wenn man ihn mit siedendem Wasser auszieht. Dabei bleibt ein dunkelbrauner Körper zurück, welcher beim Verbren-

nen viele Asche zurücklässt. Er kann mit kaustischem Kali ausgezogen und aus diesem mit einer Säure wieder niedergeschlagen werden. Schunck betrachtet diesen braunen Körper als einen auf Kosten der Luft metamorphosirten Extractivstoff.

Die Flüssigkeit, woraus ursprünglich der dunkelbraune Niederschlag durch eine Säure abgeschieden worden ist, wird mit Kalk neutralisirt, wenn Oxalsäure zur Fällung angewandt worden war. Der gefällte oxalsaure Kalk wird abfiltrirt, die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, wobei zuletzt ein dunkelbrauner Syrup bleibt, der nicht trocken wird, und welcher beim Wiederauflösen in Wasser ein dunkelbraunes Pulver ungelöst zurücklässt. Ein solches unlösliches Pulver bildet sich jedes Mal, wenn man den Syrup verdunstet und wieder auflöst, weshalb Schunck der Ansicht ist, dass es sich durch den Einfluss der Luft bilde. Der Syrup lässt beim Verbrennen eine Asche zurück, deren in Wasser löslicher Antheil hauptsächlich von Kali ausgemacht wird, verbunden mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Salzsäure, sowie auch von Spuren von Kalkerde und Talkerde, während der in Wasser unlösliche Antheil davon besteht aus kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Talkerde, Thonerde, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde. Die Lösung des Syrups in Wasser reagirt sauer, und Schunck glaubt, dass diese Reaction von Phosphorsäure herrühre. Er enthält weder Gerbstoff noch Gummi. Beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet er einen dunkelgrünen Niederschlag ab. Setzt man essigsaures Bleioxyd zu der Lösung des Syrups, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag. Wird dieser abfiltrirt, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit,

und dann verdunstet so erhält man einen gelben Rückstand, welcher nicht trocken erhalten werden kann, und welchen Schunck mit Kuhlmann's Xanthin oder Runge's Krappgelb für identisch hält. Zucker zeigte sich nicht darin; inzwischen giebt Schunck an, dass er Alkohol erhalten habe, als er eine mit Hefe behandelte Lösung von Krapp destillirte.

Aus der mit siedendem Wasser ausgezogenen Krappwurzel kann mit Kali Pektinsäure und mit Salzsäure oxalsaure Kalkerde ausgezogen werden, zugleich mit geringen Quantitäten von Thonerde, Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Talkerde. Aus dem Rückstande, welchen Salzsäure hinterlassen hatte, kann durch Kali Alizarin, Pektinsäure, Betaharz und Rubiacinsäure ausgezogen werden. Der Rückstand von der Behandlung mit Kali wird endlich von Pflanzenfaser ausgemacht.

Alizarin. Das *Alizarin* schiesst aus seiner Lösung in Alkohol in langen, durchsichtigen, braunen, glänzenden Prismen an. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es und verbrennt darauf mit Flamme. Bei + 100° verliert es Wasser und bei + 215° fängt es an sich zu sublimiren; aber bei dieser Sublimation wird ein bedeutender Theil davon zerstört. Das sublimirte Alizarin hat eine hellere Farbe, als vorher, aber doch dieselbe Zusammensetzung. Von Wasser wird es mit gelber Farbe aufgelöst, und enthält das Wasser Alkalien oder Erden, so wird die Lösung roth. Alkohol bildet damit eine gelbe Lösung, und setzt man Wasser oder eine Säure zu dieser Lösung, so wird das Alizarin daraus abgeschieden. Aether löst es mit gelber Farbe auf. Wird Alizarin in Wasser angerührt und Chlor hineingeleitet, so wird die Farbe mehr rein gelb, und Alkalien lösen es dann auf, ohne

sich besonders zu färben, und beim Erhitzen giebt es dann ein farbloses Sublimat. Salzsäure verändert es nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelbrauner Farbe auf, aber Wasser scheidet es daraus wieder ab. Durch verdünnte Salpetersäure und durch siedendes salpetersaures Eisenoxyd oder Eisenchlorid wird es in Alizarinsäure verwandelt. Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird es im Sieden zersetzt. Goldchlorid wird dadurch erst nach einem Zusatz von Kali reducirt. Von kaustischem und kohlensaurem Kali wird es mit Purpurfarbe aufgelöst, aber die Verbindung kann nicht krystallisirt erhalten werden. Die Lösung des Alizarins in Ammoniak giebt das letztere beim Verdunsten ab. Mit Chlorbarium und Chlorcalcium bildet die Lösung in Ammoniak purpurfarbige Niederschläge. Das Alizarin wird aus seiner Lösung in Alkohol durch Thonerdehydrat ausgefällt und die schön rothe Verbindung nimmt beim Behandeln mit Kali eine mehr Purpurfarbe an, ohne dass sie sich zersetzt. Wird das Alizarin in Wasser mit Zeug gekocht, so nimmt dieses den Farbstoff vollständig auf, und da dieses mit keinem anderen Bestandtheil des Krapps der Fall ist, so glaubt Schunck, dass Runge's Krapp-Purpur und Krapp-Roth nur ungleiche Gemenge von Alizarin und Harz gewesen seyen. Die Verbindung des Alizarins mit Bleioxyd, welche beim Vermischen der Lösung desselben in Alkohol mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten wird, zeigte sich bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	37,51	36,95	37,57
H^{4}	1,67	1,61	1,78
O^{5}	11,70	11,65	10,75
Pb	49,12	49,79	49,90.

wonach Schunck die Formel für das wasserfreie Alizarin $= C^{14}H^{4}O^{5}$ aufstellt. Das aus Alkohol krystallisirte Alizarin wird dagegen von $C^{14}H^{4}O^{5} + 4\dot{H}$ ausgemacht. Von den 4 Atomen Wasser darin gehen 3 Atome beim Erhitzen bis zu + 100° weg. Das bis zu + 100° erhitzte, so wie auch das sublimirte Alizarin fand Schunck nach der Formel $C^{14}H^{4}O^{5} + \dot{H}$ zusammengesetzt, indem die Analysen folgende Resultate gaben:

	Bis zu + 100° erhitzt			Sublimirt		Berechnet
C^{14}	69,09	69,15	69,15	69,48	69,73	69,42
H^{5}	3,88	4,04	4,11	3,75	3,71	4,13
O^{4}	27,03	26,81	26,75	26,77	26,56	26,45.

Die Verbindung des Alizarins mit *Kalk* gab bei der Analyse 18,30 und 18,58 Procent Kalk (die Rechnung fordert 19,06 Proc.), so dass sie der Formel $\dot{C}a\dot{H}C^{14}H^{4}O^{5}$ entspricht. Die Verbindung desselben mit *Baryt* gab bei der Analyse 38,03 Proc. Baryt (die Rechnung giebt 38,78 Proc.), und sie entspricht der Formel $\dot{B}a\dot{H}C^{14}H^{4}O^{5}$. Beide Verbindungen verlieren nicht bei + 100° das in der Formel angedeutete Wasseratom.

Alizarinsäure.

Die *Alizarinsäure* wird sowohl durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Alizarin als auch durch Kochen desselben mit salpetersaurem Eisenoxyd oder auch Eisenchlorid gebildet. Zur Darstellung derselben ist es jedoch nicht erforderlich, ein reines Alizarin anzuwenden. Am besten wird sie auf die Weise erhalten, dass man Alizarin oder Garancin (d. h. den mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelten und darauf mit Wasser ausgezogenen Theil der Krappwurzel) mit Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht in der Wärme behandelt, bis sich dabei keine

rothe Dämpfe mehr entwickeln, worauf aus der Flüssigkeit Oxalsäure und Alizarinsäure anschiessen. Man löst beide in warmem Wasser, sättigt die Lösung mit Kalk, filtrirt den gebildeten oxalsauren Kalk ab, setzt Salpetersäure hinzu und verdunstet sie, worauf dann die Alizarinsäure daraus anschiesst. Man löst sie wieder in Wasser auf, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und verdunstet, worauf sie nun in grossen farblosen Krystallen anschiesst. Sollte sie auch jetzt noch nicht farblos ausfallen, so behandelt man ihre Lösung mit Chlorgas.

Die Alizarinsäure krystallisirt in grossen rhombischen Tafeln und bildet mit Wasser eine Lösung, welche sauer schmeckt und reagirt. Sie schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech und verbrennt dann mit russender Flamme. In einem Glasrohr erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich dann ohne Rückstand, aber verwandelt in Pyroalizarinsäure. Die Alizarinsäure wird nicht durch Chlorgas zersetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst, und die Lösung entwickelt beim Erhitzen Dämpfe, welche sich zu weissen Nadeln condensiren, und welche Schunck als Pyroalizarinsäure betrachtet. Sie löst sich leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Die Lösung in Ammoniak fällt nicht Chlorbarium und Chlorcalcium. Ihre Lösung fällt Eisenchlorid mit gelber und Bleizucker mit weisser Farbe; salpetersaures Silberoxyd giebt erst nach einem Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag, welcher einige Zeit nachher krystallinisch wird. Essigsaures Kupferoxyd giebt nach einem Zusatz von Ammoniak einen hellblauen Niederschlag. Beim Erhitzen mit Kalk entwickelt sie ein gelbes Oel, welches dem Benzin ähnlich ist, und welches nach einiger Zeit

fest wird. Ihr Kalisalz bildet eine zerfliessliche Masse. Das Kalksalz krystallisirt in grossen glänzenden Prismen. Das Barytsalz bildet glänzende Nadeln. Das Silberoxydsalz löst sich in siedendem Wasser und schiesst daraus beim Erkalten in Krystallen an. Das Ammoniaksalz krystallisirt beim Verdunsten in platten Tafeln, welche ein saures Salz zu seyn scheinen. Bei der Analyse wurde die Alizarinsäure zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Aeq.	Berechn.	Aeq.	Berechn.
C	57,20	57,61	57,10	57,92	14	57,93	14	57,54
H	3,83	4,00	4,03	3,81	5	3,44	6	4,11
O	38,97	38,39	38,87	28,27	7	38,63	7	38,35

Schunck repräsentirt sie mit der Formel $C^{14}H^{4}O^{6} + \dot{H}$, aber ich glaube, dass sie näher mit der Formel $C^{14}H^{5}O^{6} + \dot{H}$ übereinstimmt, in welchem Falle sie sich dadurch gebildet hat, dass 1 Atom Alizarin mit 2 Atomen Sauerstoff und den Elementen von 1 Atom Wasser in Verbindung getreten ist.

Das Bleioxydsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Aeq.	Berechnet	Aeq.	Berechnet
C	23,79	23,27	14	23,37	14	23,31
H	1,52	1,46	4	1,11	5	1,39
O	13,15	13,93	6	13,37	6	13,32
$\dot{P}b$	61,54	61,34	2	62,15	2	61,98

Die Formel $\dot{P}b^{2}C^{14}H^{4}O^{6}$ ist von Schunck und die $= \dot{P}b^{2}C^{14}H^{5}O^{6}$ ist von mir berechnet worden.

Das *Barytsalz* verliert bei + 100° nichts an Gewicht, und es scheint nach einer Bestimmung des Gehalts an Baryt darin 2 Atome Baryt und 1 Atom Wasser auf 1 Atom wasserfreie Säure zu enthalten.

Pyroalizarinsäure.

Die *Pyroalizarinsäure*, deren Bereitung im Vor-

hergehenden angeführt worden ist, löst sich in siedendem Wasser, aber sie scheint dabei in Alizarinsäure überzugehen. Die procentische Zusammensetzung der freien Säure wurde folgendermaassen gefunden:

	Gefunden		Aeq.	Berechet	Aeq.	Berechnet
C	64,04	63,99	28	63,87	28	63,40
H	2,98	3,17	7	2,66	9	3,39
O	32,98	32,84	11	33,48	11	33,21,

so dass ihre Zusammensetzungsformel entweder $C^{28}H^{7}O^{11}$ oder $C^{28}H^{9}O^{11}$ ist. Ob darin ein Gehalt an Wasser vorhanden ist, kann noch nicht entschieden werden. Ihre Bildung scheint dadurch stattgefunden zu haben, dass aus 2 Atomen wasserhaltiger Alizarinsäure die Elemente von 3 Atomen Wasser ausgetreten sind.

Das *Rubiacin*, dessen Bereitungsweise aus der der Krappwurzel im Vorhergehenden mitgetheilt worden ist, wird jedoch nur dadurch rein erhalten, dass man einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas in eine alkalisch gemachte Lösung von rubiacinsaurem Kali einleitet. Nach vollendetem Einleiten wird Chlorbarium zugesetzt, wodurch sich Rubiacin-Baryt niederschlägt, welcher eine Purpurfarbe besitzt, und welcher nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, wobei das Rubiacin ungelöst bleibt, welches dann mit Alkohol einige Male umkrystallisirt wird. Es krystallisirt aus dem Alkohol in glänzenden Tafeln oder Nadeln, welche eine mehr grüne als rothe Farbe haben. Sie schmelzen beim Erhitzen, und können zu gelben Schuppen sublimirt werden. Sie lösen sich in siedendem Wasser auf, und siedender Alkohol löst mehr davon auf, als kalter; Wasser scheidet sie in Flocken

daraus ab. Das Rubiacin wird von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung schwärzt sich nicht beim Erwärmen, und zugesetztes Wasser scheidet es daraus wieder ab. Es wird durch concentrirte Salpetersäure zersetzt, aber aus der Lösung in einer siedenden verdünnten Salpetersäure setzt es sich unverändert wieder ab. Durch Kochen mit salpetersaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid verwandelt es sich in Rubiacinsäure, aber dieses findet nicht statt, wenn man es mit schwefelsaurem Eisenoxyd kocht. Beim Kochen mit kohlensaurem Kali löst es sich mit blutrother Farbe auf, und in kaustischen Alkalien mit Purpurfarbe. Seine Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium schmutzig rothe Niederschläge. Die Lösung des Rubiacins in Alkohol wird durch eine Lösung von Bleizucker in Alkohol dunkelroth gefärbt. Thonerdehydrat schlägt es aus seiner Lösung in Alkohol vollständig und orangefarbig nieder. Kocht man ein gebeiztes Zeug in Wasser, worin Rubiacin aufgeschlämmt worden ist, so färbt es sich nur unbedeutend dadurch. Schunck glaubt, dass Runge's Krapp-Orange nichts anderes als unreines Rubiacin sey. Nach einer Analyse des bei + 100° getrockneten Rubiacins wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{31}	67,01	67,63
H^{9}	3,28	3,27
O^{10}	29,71	29,10,

wonach Schunck dasselbe mit der Formel $C^{31}H^{9}O^{10}$ repräsentirt; aber diese Formel ist nicht durch die Analyse irgend einer seiner Verbindungen controlirt worden.

Rubiacinsäure. Die *Rubiacinsäure* scheint nicht in dem Krapp zu

präexistiren. Ihre Bildungsweise ist im Vorhergehenden angegeben worden. Sie scheidet sich aus ihrem Kalisalze in Gestalt eines citronengelben Pulvers ab, wenn dasselbe mit Salzsäure versetzt wird. Sie kann nicht krystallisirt erhalten werden. Von siedendem Wasser und Alkohol wird sie nur in geringer Menge aufgelöst. Sie schmilzt beim Erhitzen und die Dämpfe davon condensiren sich zu einem Oel, welches aber nicht beim Erkalten krystallisirt. Sie löst sich in kalter concentrirter Salpetersäure und Wasser scheidet sie daraus wieder ab; hat man aber die Lösung erwärmt, so wird sie durch Wasser nicht mehr daraus abgeschieden. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie zersetzt. Chromsaures Kali und Schwefelsäure verändern sie nicht. Eisenchlorid löst sie mit rothbrauner Farbe auf. Ein gebeiztes Zeug wird nur wenig dadurch gefärbt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{31}	57,21	57,57	57,08	57,76
H^{8}	2,48	2,45	2,49	2,48
O^{16}	40,31	39,98	40,43	39,76.

Dieses Resultat entspricht der Formel $C^{31}H^{7}O^{15} + \dot{H}$, welche durch die Untersuchung des

Rubiacinsauren Kali's bestätigt erscheint. Dieses Salz krystallisirt in ziegelrothen Nadeln und Prismen, löst sich in Wasser und Alkohol mit blutrother Farbe, und die Lösung in Wasser nimmt eine Purpurfarbe an, wenn man sie mit kaustischem Kali vermischt. Beim Erhitzen wird es mit schwacher Explosion zersetzt. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{31}	51,50	51,82	31,63
H^{7}	2,29	2,55	1,94
O^{15}	33,09	32,47	33,31
$\dot{K}$	13,12	13,16	13,12;

welche mit der Formel $\dot{K} + C^{31}H^{7}O^{15}$ übereinstimmen.

Dieses Kalisalz giebt mit Chlorcalcium einen orangefarbigen und krystallinischen, mit Chlorbarium und Alaun einen gelben, und mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen grünen Niederschlag. Eisenchlorid färbt die Lösung des Kalisalzes rothbraun, während nur ein geringer ähnlich gefärbter Niederschlag entsteht. Bleizucker giebt einen rothen und Kupfervitriol einen dunkelrothen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelben Niederschlag, der sich nicht beim Kochen verändert. Zinnchlorür fällt schmutzig gelb, Zinnchlorid hellgelb, salpetersaures Quecksilberoxydul gelb und Quecksilberchlorid gelb und krystallinisch. Goldchlorid bildet einen gelben Niederschlag, der sich im Sieden nicht verändert, und welcher von Kalilauge mit Purpurfarbe aufgelöst wird.

Rubian. Das *Rubian*, dessen Bereitung ebenfalls im Vorhergehenden angegeben worden ist, bildet den in Krapp vorkommenden bitteren Bestandtheil. Es ist durchsichtig und gelb gefärbt, aber in dickeren Massen sieht es dunkelbraun aus. Seine Lösung in Wasser hat eine gelbe Farbe; sie schmeckt bitter und gelatinirt beim Erkalten, wenn sie concentrirt ist. Beim Erhitzen in einem Rohr schmilzt es, und es entwickelt dann Dämpfe, welche sich beim Erkalten zu Krystallen condensiren, die viele Aehnlichkeit mit dem Rubiacin haben. Von concentrirter Schwefel-

säure wird es mit rother Farbe aufgelöst, und die Lösung schwärzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure. Durch Salpetersäure wird es zerstört. Die Lösung in Wasser wird durch alle Säuren gelb gefällt, durch Kalkwasser und Barytwasser roth, durch Eisenchlorid rothbraun, durch Bleizucker braun, durch salpetersaures Silberoxyd flockig, aber sie wird nicht gefällt durch Sublimat, Galläpfelinfusion und durch Leimlösung. Alkalien bilden damit eine rothe Lösung, die beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickelt, woraus folgt, dass es Stickstoff in seiner Zusammensetzung enthält. Ein gebeiztes Zeug wird kaum dadurch gefärbt. Verdunstet man seine Lösung in Wasser, so scheidet sich ein harzähnlicher Körper daraus ab, welcher Aehnlichkeit mit dem Alphaharz zu haben scheint, aber es scheint sich dabei auch Rubiacin zu bilden.

Alphaharz.

Das *Alphaharz* ist dunkelbraun oder rothbraun und spröde. Es erweicht bei + 65°, schmilzt bei + 100° und löst sich nur unbedeutend in Wasser auf. Von Alkohol wird es mit Orangefarbe aufgelöst und die Lösung röthet nicht Lackmus. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und durch Wasser daraus in gelben Flocken niedergeschlagen. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit Purpurfarbe auf. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium purpurfarbige und mit Alaun und salpetersaurem Silberoxyd schmutzig rothe Niederschläge. Nach dem Verdunsten enthält sie nur noch wenig Ammoniak. Eisenchlorid löst es mit rothbrauner Farbe auf, aber es wird durch Säuren daraus wieder abgeschieden. Leitet man Chlor in die Lösung desselben in einem Alkali, so wird sie farblos, und Säuren scheiden nachher daraus

nichts ab. Ein gebeiztes Zeug wird wenig dadurch gefärbt, und es scheint, als wenn die Gegenwart desselben beim Färben einen nachtheiligen Einfluss ausübe, weil die ungebeizten Theile eine schlechte gelbe Farbe annehmen.

Betaharz. Das *Betaharz* setzt sich aus einer siedenden Lösung in Alkohol als ein hellbraunes Pulver ab. Es erweicht erst bei + 100°, löst sich unbedeutend und mit gelber Farbe in siedendem Wasser auf. Die Lösung in Alkohol ist dunkelgelb und röthet Lackmus. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und durch Wasser wieder daraus niedergeschlagen. Kaustische und kohlensaure Alkalien lösen es mit schmutzig rother Farbe auf, und Chlor zerstört die Farbe. Die Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorbarium und Chlorcalcium schmutzig gelbe Niederschläge. Gegen gebeiztes Zeug verhält es sich ähnlich wie das Alphaharz.

Pektinsäure. Die *Pektinsäure* in dem Krapp ist in Betreff ihrer Verhältnisse nicht genauer untersucht worden, und was unter diesem Namen als Bestandtheil angegeben worden ist, scheint einer weiteren Untersuchung zu bedürfen.

Xanthin. Der Theil des Krapps, welcher *Xanthin* genannt worden ist, lässt beim Verbrennen viele Asche zurück, welche aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Talkerde und kohlensaurem Kali besteht. Er löst sich in Alkohol auf, aber nicht in Aether. Beim Kochen mit kaustischem Kali entwickelt er Ammoniak. Die Lösung desselben wird nicht durch gewisse Reagentien gefällt.

Schunck ist der Ansicht, dass das Alizarin die Ursache der schönen Farbe sey, welche der Krapp hervorbringt, und er vermuthet selbst, dass die übri-

gen im Krapp vorhandenen Körper nachtheilig auf die Farbe einwirken. Was die Behandlung des Krapps mit Kalk anbetrifft, so hält er sie für zweckmässig, weil sich derselbe mit der Pektinsäure, dem Rubiacin und den Harzen verbindet. In Rücksicht auf das bekannte grössere färbende Vermögen des Garancins ist Schunck der Ansicht, dass dieses von der Behandlung des Krapps mit warmer Schwefelsäure in sofern herrühre, dass diese Säure den Theil des Farbstoffs, welcher mit Kalkerde und Talkerde verbunden ist, frei macht, so wie auch davon, dass das beim Färben nachtheilig einwirkende Xanthin durch das Waschen ausgezogen worden sey.

Higgin über Krapp.

Higgin[1]) hat sich ebenfalls mit der Erforschung der Farbstoffe im Krapp beschäftigt. Er glaubt, dass darin drei Farbstoffe enthalten wären: ein *gelben*, Xanthin; ein *orangegelber*, Rubiacin, und ein *rother*, Alizarin. Aber er stimmt darin nicht mit Schunck überein, dass das Alizarin nur die alleinige Ursache des färbenden Vermögens des Krapps sey. Im Uebrigen hält er das Verfahren nicht für das richtige, nach welchem man den Krapp auf die Weise untersucht, dass man ihn mit Wasser auskocht, weil dadurch Metamorphosen veranlasst werden, welche nicht stattfinden, wenn man das Extrahiren mit kaltem oder lauwarmem Wasser ausführt. Nachdem Higgin den Krapp auf einem Filtrum mit siedendem Wasser ausgezogen hat, setzt er Schwefelsäure zu der Lösung, wodurch Rubiacin, Alizarin und ein wenig Pektin daraus niedergeschlagen werden.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Xanthin mit Spuren von Alizarin, Rubiacin, Zucker und Salze

1) Phil. Mag. XXXIII, 282.

von einigen organischen und unorganischen Säuren; sie wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, darauf mit Thonerdehydrat vermischt und mit diesem eine halbe Stunde lang einer Temperatur von + 55° ausgesetzt, wobei die vorhandenen geringen Mengen von Rubiacin und Alizarin sich daraus abscheiden. Dann wird Barytwasser zugesetzt, um Phosphorsäure und Schwefelsäure auszufällen, und hierauf wird das Xanthin mit basischem essigsaurem Bleioxyd daraus niedergeschlagen. Der Xanthin-Niederschlag wird mit Wasser angerührt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wodurch Xanthin und Schwefelblei abgeschieden erhalten werden, aus welchem Gemenge das erstere durch Kochen mit Wasser ausgezogen werden kann. Die gelbe Lösung wird verdunstet, nachdem, wenn es erforderlich ist, Barytwasser zugesetzt worden ist, und der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, welcher reines Xanthin auszieht. Nach dem Verdunsten der Alkohollösung bleibt das Xanthin als eine dunkelbraune, gummiartige, zerfliessliche Masse zurück. Das Xanthin löst sich mit gelber Farbe in Wasser auf; und die Lösung schmeckt bitter, adstringirend und süss. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, aber wenig von Aether. Alkalien lösen es mit Purpurfarbe auf. Die Lösung des Xanthins giebt mit Alaun einen dunkelrothen Niederschlag. Durch Säuren wird die Lösung heller, aber es entsteht dadurch kein Niederschlag darin. Eine charakteristische Eigenschaft des Xanthins besteht darin, dass wenn man die Lösung desselben mit Schwefelsäure oder Salzsäure kocht, sich ein grünes Pulver daraus niederschlägt. Das Xanthin wird nicht durch neutrales aber wohl durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird

das Xanthin mit orangegelber Farbe aufgelöst, und Wasser schlägt es daraus wieder in gelben Flocken nieder, die sich in Ammoniak mit schön carminrother Farbe lösen, und welche Higgin für Rubiacin hält. Kocht man die Lösung in Schwefelsäure, so färbt sie sich braun, und Wasser scheidet dann ein braunes Pulver daraus ab. Das Xanthin theilt gebeiztem Zeuge keine oder nur eine unbedeutende Farbe mit, sondern die Thonerde färbt sich nur gelb.

Den Niederschlag von Rubiacin, Alizarin und Pektin, welcher durch Schwefelsäure in dem Wasserextrat von Krapp hervorgebracht wird, vermischt Higgin mit seiner gleichen Gewichtsmenge Kalk und kocht die Mischung, bis die Flüssigkeit schwach roth geworden ist. Wird die dann abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure vermischt, so entsteht ein grüngelber Niederschlag, welcher Rubiacin enthält, das mit Alkohol daraus ausgezogen und aus diesem durch Verdunsten krystallisirt erhalten werden kann. Dieses Rubiacin stimmt in mehreren seiner Eigenschaften mit dem von Schunck überein, aber es löst sich in einer siedenden Alaunlösung mit orangegelber Farbe auf. In einer warmen, mit Ammoniak versetzten Lösung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd löst es sich auf, und es kann dadurch von Alizarin getrennt werden, weil dieses darin fast unlöslich ist.

Das Alizarin bleibt in Verbindung mit dem Kalk unauflöslich, und es kann von dem Kalk durch Salzsäure abgeschieden werden, indem man es dann mit Alkohol auszieht und mit diesem umkrystallisirt. Um das Alizarin in grösserer Menge aus dem Krapp auszuziehen, empfiehlt Higgin folgendes Verfahren: Der Krapp wird mit siedendem Wasser ausgezogen, der Rückstand, welcher hauptsächlich von Alizarin

und Rubiacin ausgemacht wird, mit einer schwachen Lösung von Alaun gekocht, um daraus das Rubiacin auszuziehen, und hierauf mit einer concentrirten Lösung von Alaun gekocht, um das Alizarin aufzulösen, welches nun aus dieser Lösung durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird.

Nach dieser Mittheilung der Bereitungsweise der im Krapp vorhandenen Farbstoffe geht Higgin zur Beschreibung einiger Versuche über, um dadurch darzulegen, dass das Xanthin im Krapp der Bestandtheil ist, woraus zuerst Rubiacin und darauf Alizarin gebildet werden. Diese Metamorphose des Xanthins geht am besten vor sich, wenn man den Krapp mit ein wenig Wasser durchfeuchtet und dann einer Temperatur von + 66 — 72° aussetzt, und sie scheint durch einen im Krapp vorhandenen Stickstoff-haltigen Körper bedingt zu werden, aber es glückte Higgin nicht, diesen Körper in reinem Zustande darzustellen. Diese Ansicht von der Umsetzung des Xanthins soll auch durch das Verfahren unterstützt werden, welches beim Färben mit Krapp angewandt wird, indem man diesen Process in einer niedrigen Temperatur anfängt, die man darauf allmälig erhöht, wobei dann das Färben zunächst die Folge des in dem Krapp schon vorhandenen Alizarins ist, während es nachher auf Kosten des Alizarins weiter fortschreitet, welches durch die Metamorphose des Xanthins hervorgebracht wird.

Der in dem Krapp vorhandene unkrystallisirbare Zucker wird nach Higgin erhalten, wenn man die Flüssigkeit, woraus das Xanthin ausgefällt worden ist, und welche man durch Schwefelsäure von überschüssigem Blei befreit hat, zur Trockne verdunstet, den Rückstand in Alkohol auflöst, die Lösung mit

Thierkohle entfärbt, filtrirt und im Wasserbade verdunstet, wobei dann der Zucker fast farblos zurückbleibt.

Higgin glaubt, dass die von Schunck in dem Krapp angegebenen Harze nicht darin präexistiren, sondern dass sie sich durch das Kochen gebildet hätten, was Schunck zum Ausziehen des Krapps anwandte.

Debus über Krapp.

Ausser diesen beiden Chemikern hat auch Debus[1]) eine Untersuchung des Krapps vorgenommen, und dazu einen Krapp von Seeland angewandt. Nachdem er diesen Krapp 3 bis 4 Mal mit seiner 15—20 fachen Gewichtsmenge Wassers ausgekocht hatte, kochte er die filtrirten und schwach gefärbten Lösungen mit Bleioxydhydrat, wobei sich ein Theil des Bleioxyds auflöste, während ein anderer Theil ungelöst blieb, in Gestalt einer rothbraunen Verbindung desselben mit den Farbstoffen. Die Lösung war rein gelb.

Der ungelöste Bleiniederschlag wurde durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich ein ungelöstes Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und dem Farbstoff bildete, welches mit Alkohol im Sieden ausgezogen wurde. Das hierbei zurückbleibende schwefelsaure Bleioxyd war jedoch gefärbt, was von einem dunkelbraunen Körper herrührte. Die Lösung in Alkohol wurde in 2 Theile getheilt, nämlich 1) in den Theil, welcher durch Kochen mit geglühetem Zinkoxyd ausgefällt wurde, und 2) in den, welcher dabei aufgelöst blieb. Debus hat sich hauptsächlich mit dem Zink-Niederschlage beschäftigt.

Nachdem dieser mit Zinkoxyd zuerst in der Kälte und darauf im Sieden hervorgebrachte Niederschlag

1) Archiv der Pharm. LXVI, 351.

mit Alkohol ausgewaschen worden war, wurde er durch Schwefelsäure zersetzt, wobei sich das Zinkoxyd auflöste, und der Farbstoff ungelöst zurückblieb. Beim Behandeln dieses Farbstoffs mit Aether löste sich ein Theil davon auf, und wurde der ungelöste Theil mit Alkohol behandelt, so löste dieser wiederum einen Theil davon auf, welcher sich beim Aufkochen in braunen Flocken wieder abschied, die sich bei der Analyse zusammengesetzt zeigten aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{60}	64,89	65,32	65,09
H^{35}	5,91	6,07	5,95
O^{20}	29,20	28,61	28,96

Die Aetherlösung wurde mit Zinkoxyd behandelt, wobei in dem Aether ein Fett aufgelöst blieb; und wurde darauf der gebildete Zinkniederschlag durch Schwefelsäure zersetzt, der dabei ungelöst bleibende Farbstoff ausgewaschen, und dann so lange mit einer starken Lösung von Alaun gekocht als sich beim längeren Stehen noch etwas daraus absetzte, so wurde ein Körper ausgezogen, welcher sich aus der Lösung anfangs braunroth und nachher mit rein gelber Farbe absetzte. Der gelbe Körper wurde nun mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche daraus Thonerde auflöste, und dann mit Alkohol umkrystallisirt, wodurch er in Gestalt von langen gelbrothen Nadeln erhalten wurde, welche Debus *Lizarinsäure* nennt.

Die Alaun-Lösungen, aus denen sich die Lizarinsäure abgesetzt hat, besitzen eine gelbe Farbe, und Schwefelsäure scheidet daraus einen Farbstoff ab, der sich nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure in seiner 150 — 200fachen Gewichtsmenge heissem Alkohol auflöst und daraus in langen rothen

Nadeln krystallisirt erhalten wird. Dieser Farbstoff ist von Debus *Oxylizarinsäure* genannt worden.

Die Blei-haltige Lösung welche durch die Behandlung des Krapp-Decocts erhalten wurde, giebt nach dem Verdunsten bis zur Syrupconsistenz mit Alkohol einen Niederschlag, welcher Bleioxyd in Verbindung mit einer Säure enthält, deren Ammoniaksalz die Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und von Salzen der alkalischen Erden fällt. Die Alkohollösung enthält Zucker und einen gelben Körper, welcher nicht rein dargestellt werden konnte, der aber beim Kochen mit Salzsäure die Flüssigkeit grün färbt und sich als eine dunkelgrüne, flockige Masse abscheidet, welche in Wasser und Spiritus unlöslich ist, sich durch Kali roth aber durch Säuren wieder grün färbt, und welcher mit Salpetersäure interessante Zersetzungsproducte giebt.

Das Decoct des Krapps mit Wasser enthält ausserdem viel Gyps, schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk, Chlorkalium, Kieselsäure und Thonerde.

Lizarinsäure.

Die *Lizarinsäure* schiesst aus ihrer Lösung in Alkohol beim langsamen Verdunsten in grossen Nadeln an. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, so wie leichter in kaltem als in warmem Wasser. In einer siedenden Lösung von Alaun löst sie sich schwierig auf und setzt sich daraus beim Erkalten wieder ab. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blutrother Farbe auf und Wasser schlägt sie daraus unverändert wieder nieder. Ihre Salze sind roth oder violett, in Wasser und in Alkohol unlöslich. Sie schmilzt beim Erhitzen und sublimirt sich dann zu rothgelben Nadeln. Verdünnte Salpetersäure und Chlor scheinen keine Wirkung darauf auszuüben. Von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wird sie

aufgelöst und verändert. Nach dem Trocknen bei + 120° wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{30}	68,95	68,98	62,98	68,70
H^{10}	3,79	3,80	3,78	3,81
O^{9}	27,26	27,22	27,20	27,50,

wonach ihre Zusammensetzung durch die Formel $C^{30}H^{8}O^{7} + \dot{H}$ repräsentirt zu werden scheint.

Lizarinsaures Bleioxyd schlägt sich mit violetter Farbe nieder, wenn man eine mit Essigsäure schwach saüer gemachte Lösung von Lizarinsäure in Alkohol mit einer geringeren Menge von essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es ist in Wasser unlöslich, aber auflöslich in Essigsäure und in Kali. Es kann bis zu + 160° erhitzt werden, ohne dass es sich verändert. Wendet man zu viel essigsaures Bleioxyd bei der Fällung an, so ist der Niederschlag mit basischem essigsaurem Bleioxyd verunreinigt. Nach dem Trocknen bei + 120° wurde dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{30}	38,18	38,51	38,55
H^{8}	1,97	1,98	1,71
O^{7}	12,23	—	11,98
$\dot{P}b$	47,62	—	47,76,

was der Formel $\dot{P}b^{2}C^{30}H^{8}O^{7}$ entspricht.

Oxylizarinsäure.

Die *Oxylizarinsäure* unterscheidet sich von der vorhergehenden durch ihre Leichtlöslichkeit in einer Lösung von Alaun. Sie löst sich schwierig in kaltem aber leichter in siedendem Wasser. Von Alkalien, Aether und Alkohol wird sie mit Leichtigkeit aufgelöst. Ihre Salze sind im Aeusseren vollkommen den lizarinsauren ähnlich. Die Oxylizarinsäure löst sich

ohne Veränderung in rauchender Schwefelsäure auf, die Lösung schwärzt sich erst nach dem Erhitzen bis zu + 200°, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{15}H^{4}O^{4} + \dot{H}$, indem die Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden			Berechnet
C^{15}	66,23	66,38	66,59	66,67
H^{5}	3,73	3,87	3,87	3,70
O^{5}	30,04	29,75	29,54	29,63

Oxylizarinsaures Bleioxyd wird eben so bereitet, wie das lizarinsaure Salz, und es verhält sich auch damit ähnlich. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden		Berechnet
C^{15}	37,90	38,02	37,88
H^{4}	1,72	1,67	1,68
O^{4}	13,76	—	13,48
$\dot{P}b$	46,62	—	46,96,

welche mit der Formel $\dot{P}bC^{15}H^{4}O^{4}$ übereinstimmen.

Ungeachtet sich also 2 Atome Oxylizarinsäure nur durch 1 Atom Ssuerstoff von 1 Atom Lizarinsäure unterscheiden, so hat Debus doch vergebens versucht, die eine Säure in die andere zu verwandeln.

Debus glaubt, dass die Farbstoffe durch Behandlung des Krapps mit Säuren von den Körpern, womit sie darin verbunden sind, getrennt und dadurch löslich werden. — Debus konnte die Angabe von Kuhlmann nicht bestätigt finden, nach welcher Aepfelsäure im Krapp enthalten seyn sollte. — Wird die Mutterlauge aus welcher sich die Oxylizarinsäure abgesetzt hat, verdunstet, so setzt sich nach Debus ein farbloser, gallertartiger und in Wasser unlöslicher Körper daraus ab.

Farbstoffe in der Morinda citrifolia.

Anderson[1]) hat das sogenannte *Sooranjee* untersucht, einen kürzlich in den Handel gekommenen Körper, welcher zum Färben angewandt wird und welcher die Wurzel von Morinda citrifolia ist. Der darin enthaltene Farbstoff wird am besten ausgezogen, wenn man die Rinde der Wurzel mit ihrer 6 fachen Gewichtsmenge Alkohol kocht. Die dunkelbraune Lösung setzt dann beim Erkalten den Farbstoff, das *Morindin*, zugleich mit geringen Quantitäten von anderen färbenden Stoffen ab. Die nachfolgenden Abkochungen mit Alkohol geben beim Erkalten ein reineres Morindin, als die ersten, und zuletzt krystallisirt es aus dem Alkoholextract in kleinen gelben Nadeln. Man reinigt es darauf durch Umkrystallisiren zuerst mit 50 procentigem Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist.

Morindin.

Das Morindin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, aber leicht in warmem und besonders leicht in einem verdünnten Alkohol. In Aether ist es unauflöslich. Von siedendem Wasser wird es mit gelber Farbe aufgelöst und es setzt sich daraus beim Erkalten in Gestalt einer Gallert ab. Von Alkalien wird es mit orangerother Farbe aufgelöst. Schwefelsäure färbt sich dadurch purpurroth, aber nach längerer Behandlung scheidet Wasser den Farbstoff verändert in gelben Flocken wieder ab, die in Wasser vollkommen unlöslich sind, sich aber in Ammoniak mit violetter, nicht mit orangerother, Farbe auflösen. Salpetersäure löst ihn allmälig mit dunkelrothbrauner Farbe auf, die Lösung entwickelt in der

---

1) Transact. of the Roy. Soc. of Edinb. XVI, 435.

Wärme salpetrige Säure, und nach dem Neutralisiren mit Ammoniak werden Kalksalze nicht dadurch gefällt.

Eine Lösung von Morindin fällt basisches essigsaures Bleioxyd carminroth. Die Lösungen von Kalk, Baryt und Strontian werden dadurch reichlich niedergeschlagen. Eisenchlorid wird dadurch dunkler gefärbt aber nicht gefällt. Setzt man die Lösung des Morindins in Ammoniak zu einer Lösung von Alaun, so wird ein rother Niederschlag gebildet, welcher Thonerde enthält. Erhitzt man das Morindin in einem verschlossenen Gefässe, so schmilzt es zu einem dunkelbraunen Liquidum, welches in höherer Temperatur zum Sieden kommt und Dämpfe entwickelt, die sich beim Erkalten zu langen Nadeln condensiren. In dem Erhitzungsgefässe bleibt eine voluminöse Kohle zurück. Das Morindin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{28}	55,46	55,40	55,39	55,44
H^{15}	5,19	5,03	—	4,95
O^{15}	39,35	39,57	—	39,61,

und Anderson repräsentirt es demnach mit der Formel $C^{28}H^{15}O^{14}$ und er stellt es mit dem von Schiel durch Sublimation des Krapp-Purpurs dargestellten Körper $= C^7H^4O^4$ zusammen.

Das Morindin färbt, gleichwie das Extract der Pflanze, nicht ein mit Alaun oder Eisenchlorid gebeiztes Zeug. Man erhält jedoch eine dunkelrothbraune, allerdings gerade nicht schön rothe Farbe, wenn man das Zeug vorher auf die Weise behandelt, wie sie für das Türkisch-Roth-Färben üblich ist. Die dann hervorgebrachte Farbe ist sehr dauerhaft.

Der Körper, welcher sich beim Erhitzen des Morindins sublimirt, ist von Anderson *Morindon* ge- Morindon.

nannt worden. Er bildet lange rothe Nadeln, welche vierseitige Prismen mit schiefer Base zu sein scheinen. Er ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, und er schiesst aus diesen in Krystallen an. Alkalien lösen ihn mit violetter Farbe auf. Von Schwefelsäure wird er ebenfalls mit violetter Farbe aufgelöst, und durch Verdünnung mit Wasser wieder daraus abgeschieden. Die Lösung desselben in Ammoniak fällt Alaun roth und Barytwasser Kobalt-blau. Bei einer Analyse desselben, welcher Anderson jedoch kein besonderes Vertrauen einzuräumen scheint, wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	65,81	65,11
H^{10}	4,18	3,87
O^{10}	30,01	31,02,

wonach er die Formel $C^{28}H^{10}O^{10}$ dafür aufstellt.

Das Morindon scheint ein wirklicher Farbstoff zu seyn, und es färbt auch solche Zeuge, welche auf gewöhnliche Weise gebeizt worden sind.

Farbstoffe des Sandelholzes.

Meier[1]) hat eine qualitative Untersuchung des Sandelholzes vorgenommen, und er giebt an, dass der hauptsächlichste Farbstoff darin eine Säure sey, welche er Santalsäure nennt, und welche eine rothe Farbe und die Charaktere eines Harzes besitzt. Die gelbe Farbe, welche aus dem Holze ausgezogen werden kann, rührt jedoch von einem anderen Körper her, welcher Santaloxyd genannt worden ist. Ausserdem hat er noch mehrere andere Körper in dem Holze gefunden, welche er Santalid, Santaloid, Santalidid und Santaloidid genannt hat.

1) Archiv der Pharm. LV, 285. LVI, 41.

Die *Santalsäure* wird erhalten, wenn man das Sandelholz mit Aether auszieht, die rothgelbe Lösung bis zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit Wasser auskocht, um einen gelben Stoff daraus auszuziehen. Das Ungelöste wird in 60—80 procentigem Spiritus aufgelöst und mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgewaschen und nach dem Anrühren mit Spiritus mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich dann beim Erwärmen die Santalsäure mit blutrother Farbe auflöst, so dass sie nun durch Verdunsten der filtrirten Lösung erhalten wird.

Santalsäure.

Die Santalsäure ist schön roth, krystallisirt in kleinen mikroscopischen Prismen. Ihre Lösungen sind geschmacklos und röthen deutlich Lackmuspapier. Sie löst sich leicht in Essigsäure, und wird durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Von fetten und flüchtigen Oelen wird sie nicht aufgelöst, so wie auch nicht von Wasser. Bei + 104° schmilzt sie wie ein Harz, und beim stärkeren Erhitzen verbrennt sie unter Entwickelung eines angenehmen Geruchs, und mit Zurücklassung von Asche, welche aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk besteht. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit dunkelrother Farbe auf, und Wasser scheidet sie daraus unverändert wieder ab. Erhitzt man dagegen diese Lösung in Schwefelsäure, so schwärzt sie sich, und Wasser scheidet dann eine schwarze Masse daraus ab, welche jedoch noch Santalsäure eingemengt enthält. Concentrirte Salpetersäure verändert sie beim Kochen, und Wasser scheidet dann aus der Flüssigkeit ein gelbbraunes Pulver ab, welches in Wasser und in Aether unlöslich ist, sich aber leicht in Spiritus auflöst. Die Santalsäure neutralisirt die Alkalien vollständig. Die

Salze von Kali und Natron sind dunkelviolett, und sie können nicht krystallisirt erhalten werden. Das Ammoniumoxydsalz verliert Ammoniak beim Verdunsten. Die Salze von Baryt, Kalk, Talkerde, Thonerde und Bleioxyd werden mit violetter Farbe gefällt, und die beiden ersteren davon scheinen in Wasser etwas löslich zu seyn. Das Silberoxydsalz schlägt sich braun nieder. Die Santalsäure löst sich in Aether auf, und Meier glaubt, dass dabei die Verbindung derselben mit Aethyloxyd gebildet werde.

Santaloxyd.

Das *Santaloxyd* wird durch Verdunsten der Lösung in Alkohol erhalten, aus welcher die Santalsäure durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen worden ist. Diese Lösung wird bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit siedendem 80procentigem Alkohol behandelt, wobei santalsaures Bleioxyd unaufgelöst bleibt. Nachdem die Alkohollösung durch Schwefelwasserstoff von darin vorhandenem Bleioxyd befreit worden ist, verdunstet man sie, und behandelt den Rückstand von Neuem mit Alkohol, dem man ein wenig Kali zugesetzt hat. Wird die jetzt erhaltene Lösung wieder verdunstet und der Rückstand nun mehrere Male nach einander mit siedendem Wasser behandelt, so bleibt der Körper ungelöst zurück, welchen Meier Santaloxyd genannt hat.

Das auf diese Weise bereitete Santaloxyd ist eine amorphe, braune, geschmacklose, klebrige Masse, die sich weder in Wasser noch in Aether auflöst, die aber von Alkohol mit Leichtigkeit und mit brauner Farbe aufgelöst wird. Die Lösung desselben wird nicht durch gewisse Salze gefällt. Von kaustischem und kohlensaurem Kali wird es mit brauner Farbe aufgelöst. Vermischt man die Lösung in Alkohol mit einer Säure, so färbt sie sich sogleich gelb, und

wird sie dann verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht, so kann man in dem Rückstande, welcher sich in Alkohol und in Aether auflöst, durch Reagentien die Säure entdecken, welche man der Lösung des Santaloxyds in Alkohol zugesetzt hatte. Die Verbindungen mit Weinsäure, Oxalsäure und Salzsäure krystallisiren nicht, aber die mit Salpetersäure schiesst in kleinen, körnigen und etwas glänzenden Krystallen an. Setzt man Kali zu diesen Lösungen, so scheidet sich das Santaloxyd mit brauner Farbe ab. Das Santaloxyd schmilzt beim Erhitzen, entwickelt dann einen angenehmen Geruch, und lässt beim Verbrennen eine Asche zurück, welche schwefelsauren Kalk und etwas Eisenoxyd enthält.

Santalid.

Santalid nennt Meier einen Körper, welcher in dem Wasser-Extract vom Sandelholze enthalten ist. Es wird erhalten, wenn man die Lösung mit Bleizucker fällt, den rothbraunen Niederschlag mit Alkohol auswäscht und anrührt und ihn dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die dabei gebildete rothbraune Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher Harz und Galläpfelsäure auszieht. Das Ungelöste wird mit heissem Wasser gewaschen, um Santaloid und Santalidid auszuziehen, worauf das Santalid zurückbleibt.

Das Santalid krystallisirt nicht, sondern es bildet eine amorphe dunkelrothe Masse. Es löst sich leicht und mit rother Farbe in Aether und in Alkohol auf, und diese Lösungen röthen nicht Lackmus. Die Lösung desselben wird durch eine Lösung von Bleizucker in Alkohol chocoladefarbig gefällt. Kali und Ammoniak färben die Lösung braun. Durch Säuren wird es nicht verändert. Beim Erhitzen schmilzt es

nicht, und beim Verbrennen hinterlässt es eine Asche, welche aus Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk besteht.

Santaloid. Das *Santaloid* wird erhalten, wenn man das Wasser-Extract des Sandelholzes mit kohlensaurem Bleioxyd kocht, die dann abfiltrirte gelbe Lösung bis zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit 80procentigem Spiritus behandelt, wobei ein brauner und gummiähnlicher Körper ungelöst zurückbleibt, die Lösung abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei ein braungelber Körper ungelöst bleibt, die erhaltene Lösung wieder verdunstet und den Rückstand mit kaltem Wasser behandelt, wobei das Santaloidid ungelöst bleibt, während sich das Santaloid auflöst, und wird nun diese Lösung verdunstet, so bleibt es als eine amorphe, schön gelbe Masse zurück.

Das Santaloid löst sich nicht in Aether, aber leicht in Alkohol und in Wasser. Die Lösungen sind geschmacklos und verändern nicht Pflanzenfarben. Kali und Ammoniak verändern die gelbe Farbe desselben in braun. Ist es mit Bleizucker verunreinigt, oder enthält es Kalk, so ist die Lösung blau, wenn man sie an der Oberfläche sieht. Beim Erhitzen schmilzt es nicht.

Santaloidid. Die Bereitungsweise des *Santaloidids* ist bei dem vorhergehenden Santaloid angegeben worden. Es ist eine dunkelbraune, harzähnliche Masse, unlöslich in Aether und schwerlöslich in Alkohol. Von Wasser wird es nicht aufgelöst. Die Lösung desselben ist braungelb und giebt mit Bleizucker einen hellbraunen Niederschlag. Kali und Ammoniak verwandeln seine braune Farbe in eine gelbe, aber die braune Farbe wird durch Säuren wieder hervorgerufen. Beim Erhitzen schmilzt es, und beim Ver-

brennen lässt es eine geringe Menge von Asche zurück.

Santalidid.

Das *Santalidid* ist in dem Niederschlage enthalten, welchen Bleizucker in dem Wasser-Extract des Sandelholzes hervorbringt. Dieser Niederschlag wird mit 80procentigem Alkohol angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die braune Lösung filtrirt und verdunstet, der Rückstand mit Aether behandelt, um Gerbsäure auszuziehen, darauf mit kaltem Wasser, worin sich Santalidid und Santaloid auflösen, während Santalid ungelöst bleibt. Die Wasserlösung wird noch einmal mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, wobei das Santalidid als eine braune, nicht krystallinische Masse zurückbleibt.

Roccelle tinctoria aus Südamerika.

Stenhouse[1]) hat eine Untersuchung der Farbstoffe und anderer Bestandtheile in einem Theil der Flechten unternommen. Bei der Untersuchung einer kürzlich in den Handel gekommenen Varietät von *Roccelle tinctoria* aus Südamerika macerirte er die zerkleinerte Flechte mit Wasser, setzte dann gelöschten Kalk im Ueberschuss hinzu und liess die Mischung ruhig stehen, was jedoch nicht zu lange stattfinden darf, weil sich ein krystallisirender Bestandtheil dabei sonst oxydirt und braun färbt. Die dann ausgepresste und filtrirte, etwas gelbe Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wodurch sich der Farbstoff in Gestalt eines weissen, gelatinösen Niederschlags abscheidet. Nach dem Auswaschen wird dieser Niederschlag auf einem Gypsblock getrocknet, dann in warmem aber nicht siedendem Spiritus aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei sich

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXVIII, 55.

der Farbstoff, welchen Stenhouse *Alpha-Orsellsäure* nennt, in kleinen weissen, sternförmig vereinigten Krystallen daraus abscheidet.

Alpha-Orsellsäure.

Die Alpha-Orsellsäure ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich etwas in siedendem, und schiesst daraus beim Erkalten in prismatischen Krystallen wieder an. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die Lösung in Alkohol röthet Lackmus. Sie neutralisirt Alkalien und alkalische Erden, und bildet damit lösliche und krystallisirende Salze. Eine characteristische Eigenschaft dieser Säure besteht in ihrem Verhalten gegen Chlorkalk, indem sie dadurch eine dunkelrothe Farbe annimmt, die jedoch bald in Braun übergeht, dann in Gelb, und zuletzt, besonders wenn Chlorkalk im Ueberschuss vorhanden ist, verschwindet. Durch Chlorkalk verwandelt sie sich in einen dunkelgrünen, unkrystallisirbaren Körper. Ihre Lösung in Ammoniak nimmt in der Luft bald eine rothe Farbe an, welche allmälig immer dunkler wird. Bei der Destillation giebt sie ein brenzliches Oel und Orcin. Ihre Lösung in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen weissen Niederschlag. Sie fällt ferner basisches, aber nicht neutrales essigsaures Bleioxyd. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{32}	59,95	60,98	60,78	60,00
H^{16}	5,03	5,00	4,98	5,00
O^{14}	35,02	34,02	34,24	35,00,

was mit der Formel $C^{32}H^{15}O^{13} + \dot{H}$ übereinstimmt.

Alpha-orsellsaure Baryterde wird erhalten, wenn man die Säure mit Barytwasser sättigt und den überschüssigen Baryt aus der Flüssigkeit durch Kohlen-

säure niederschlägt, wobei ein Gemenge von kohlensaurem Baryt und dem Barytsalze der Säure abgeschieden wird. Dieses Gemenge wird mit Alkohol ausgekocht, aus dem dann beim Verdunsten das verlangte Salz in kleinen, sternförmig vereinigten Krystallen anschiesst, welche zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{32}	49,36	49,18	49,56
H^{15}	3,83	3,79	3,87
O^{13}	27,32	27,54	26,85
$\dot{B}a$	19,49	19,49	19,72,

welche Resultate mit der Formel $\dot{B}aC^{32}H^{15}O^{13}$ übereinstimmen.

Alpha-Orsellinsäure.

Neutralisirt man den gelatinösen Niederschlag, welcher durch Salzsäure in dem mit Kalk behandelten Auszuge der angeführten Flechte erhalten wird, mit Kalk oder Baryt, und erhitzt man ihn, bis sich alles aufgelöst hat, so bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäuregas eine neue Säure, welche mit dem Kalk oder Baryt in Verbindung tritt, und welche von Stenhouse *Alpha-Orsellinsäure* genannt worden ist. Die Salze dieser Säure mit Kalk und Baryt sind viel leichter auflöslich, wie die der Alpha-Orsellsäure. Setzt man das Kochen länger fort, so zersetzt sich auch die neue Säure, wobei kohlensaurer Kalk oder Baryt niedergeschlagen wird. Nach dem Filtriren der Flüssigkeit wird die Alpha-Orsellinsäure durch Salzsäure daraus niedergeschlagen. Sie bildet dabei einen weissen gelatinösen Niederschlag, den man mit kaltem Wasser auswäscht, mit schwachem Spiritus umkrystallisirt, dann in heissem Wasser löst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtri-

ren erkalten lässt, wobei sie nun in Prismen anschiesst. Sie schmeckt bitter, röthet Lackmus, und löst sich bedeutend in Wasser, vorzüglich in warmem. Durch Kochen mit Wasser setzt sie sich leicht in Orcin um. Kocht man ihre Salze von Kalk oder Baryt, so bildet sie ausser Orcin einen rothen Farbstoff. Mit Chlorkalk bildet sie zwar eine blutrothe oder violette Farbe, aber diese verschwindet bald nachher, so wie sie auch mit der der Alpha-Orsellsäure keine Aehnlichkeit hat. Setzt man ihre Lösung in Ammoniak dem Zutritt der Luft aus, so erhält man einen Farbstoff, welcher dem Orcin ähnlich ist. Die bei + 100° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{16}	57,99	57,90	57,15
H^{8}	4,25	5,08	4,76
O^{8}	36,76	37,02	38,09,

welche Resultate mit der Formel $C^{16}H^{7}O^{7} + \dot{H}$ übereinstimmen.

Das *Barytsalz* wird erhalten, wenn man kaustischen Baryt vorsichtig zu einer Lösung der Alpha-Orsellinsäure setzt. Man kann die Lösung concentriren, wenn die Säure im Ueberschuss darin vorhanden ist, aber die Säure wird zersetzt, wenn der Baryt darin vorwaltet, indem sich dann kohlensaurer Baryt bildet. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, und es krystallisirt daraus in Prismen. Bei + 100° wird es nicht zersetzt. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume zeigte es sich nach der Formel $\dot{B}aC^{16}H^{7}O^{7}$ zusammengesetzt. Es ist vollständig analysirt worden.

Alpha-Orsellinsaures Aethyloxyd bildet sich, wenn man die Alpha-Orsellinsäure mit starkem Alkohol

kocht. Nachdem dann der grössere Theil des überschüssigen Alkohols verdunstet worden ist (durch weiteres Verdunsten wird die Bildung von einem Harz veranlasst), löst man den Rückstand in warmem Wasser, worauf dann der Aether beim Erkalten in nadelförmigen oder blättrigen Krystallen daraus anschiesst. Durch Wiederauflösen, Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren werden sie farblos erhalten. Die damit ausgeführte Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	61,24	61,13	61,23
H^{12}	5,26	6,15	6,12
O^{8}	32,50	32,72	32,65,

welche demnach der Formel $C^4H^5O + C^{16}H^7O^7$ entsprechen. Das Präparat ist also alpha-orsellinsaures Aethyloxyd, aber nicht alpha-orsellsaures, ungeachtet Alpha-Orsellsäure für die Bereitung angewandt worden ist.

Roccella tinctoria vom Cap der guten Hoffnung.

Beta-Orsellsäure.

Durch Behandlung der Roccella tinctoria vom Cap der guten Hoffnung mit Kalk hat Stenhouse zwei andere Körper erhalten, wie die aus der im Vorhergehenden erwähnten Flechte. Er hat sie *Beta-Orsellsäure* und *Roccellin* genannt. Diese beiden Körper schlagen sich gemengt und gallertförmig nieder, wenn man die Kalk-Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Behandelt man dann den Niederschlag mit siedendem Wasser, so löst sich in diesem die Beta-Orsellsäure auf, während das Roccelin ungelöst bleibt. Beim Erkalten der heissen Lösung in Wasser schiesst die Säure in kleinen, seideglänzenden Krystallen an, welche durch Umkrystallisiren mit warmem, aber nicht siedendem, Alkohol gereinigt werden. Die Säure kann auch durch directes Kochen der Flechte mit Wasser ausgezogen werden, aber sie ist dann mit

einer fetten Säure und mit einem Harz verunreinigt, wovon sie jedoch durch Auflösen in Kalkwasser oder Barytwasser, Filtriren der Lösung und Ausfällen mit Salzsäure befreit werden kann.

Die Beta-Orsellsäure löst sich leicht in kaltem und warmem Alkohol, so wie auch in Aether. Von siedendem Wasser wird sie in bedeutender Menge aufgelöst, wiewohl weniger als die Alpha-Orsellsäure. Ihre Lösungen röthen Lackmus. Mit Chlorkalk bringt sie dieselbe rothe Farbe hervor, wie die Alpha-Orsellsäure. Durch neutrales essigsaures Bleioxyd wird sie nur unbedeutend gefällt, aber mit basischem giebt sie einen reichlichen Niederschlag. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	60,07	60,20	59,82
H^{17}	5,06	5,26	4,99
O^{15}	34,87	34,54	35,19,

welche Resultate der Formel $\dot{H} + C^{34}H^{16}O^{14}$ entsprechen.

Beta-orsellsaure Baryterde wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie das alpha-orsellsaure Salz, und sie wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	49,46	—	49,95
H^{16}	4,12	—	3,92
O^{14}	27,90	—	27,43
$\dot{B}a$	18,52	18,54	18,70.

Beta-Orsellinsäure.

Wird die Beta-Orsellsäure mit Kalk oder Baryt gekocht, so bildet sich daraus eine neue krystallisirende Säure, welche Stenhouse *Beta-Orsellinsäure* genannt hat, und deren Barytsalz in grossen, gescho-

benen vierseitigen Prismen krystallisirt. Kocht man eine Lösung der Beta-Orsellsäure in Wasser, so verwandelt sie sich in Orcin. Durch Kochen der Beta-Orsellsäure mit starkem Alkohol wird eine Aetherart gebildet, deren Zusammensetzung folgendermaassen gefunden wurde:

	Gefunden		
C	60,82	60,75	60,83
H	6,27	6,15	6,27
O	32,91	33,10	33,00,

und welche beim Erhitzen mit Kali Alkohol liefert mit Zurücklassung von Orcin. Aber ob dieser Aether beta-orsellsaures oder beta-orsellinsaures Aethyloxyd ist, kann nicht eher entschieden werden, als bis diese Säure analysirt worden ist.

Roccellin.

Das *Roccellin* ist in der Roccella tinctoria vom Cap der guten Hoffnung in bedeutender Menge enthalten. Um es aus dem Niederschlage zu bekommen, welchen Salzsäure in der Kalkflüssigkeit von der angeführten Flechte hervorbringt, wird derselbe mit starkem Alkohol behandelt, wobei sich die Beta-Orsellsäure in eine Aethyloxyd-Verbindung verwandelt, während das Roccellin unverändert bleibt. Die Alkohollösung wird dann bis zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit siedendem Wasser behandelt, worin sich die Aetherart auflöst mit Zurücklassung des Roccellins, welches darauf durch Auflösen in starkem siedendem Alkohol gereinigt wird. Es schiesst daraus in feinen, seideglänzenden Krystallen an, welche wieder in Alkohol aufgelöst und mit Thierkohle behandelt werden, um sie völlig rein zu erhalten. Das Roccellin färbt sich durch Chlorkalk nicht roth, sondern gelbgrün. In kaltem Alkohol und Aether ist es fast unauflöslich. Von Kali und Ammo-

niak wird es leicht aufgelöst und die Lösungen färben sich nicht, wenn man sie der Luft aussetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{38}	62,66	62,67	62,54	62,44	62,46
H^{17}	4,88	4,90	4,84	4,65	4,66
O^{15}	32,46	32,43	32,62	33,01	32,88,

Die Formel $C^{38}H^{17}O^{15}$ ist jedoch nur eine empirische, weil sie nicht hat controllirt werden können, indem die Verbindung mit Baryt bei der Analyse einen sehr variirenden Gehalt an Baryt auswies, und die Lösung desselben in Ammoniak beim Verdunsten unter einer Luftpumpe ihr Ammoniak abgab.

Wird es in Wasser mit Chlor behandelt, so verändert es sich nicht. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber in der Wärme bildet sie damit Oxalsäure.

Roccella Montagnei.

Stenhouse[1]) hat ferner die Roccella Montagnei oder die von Angola nach Europa kommende Flechte untersucht, welche unter dem Namen Roccella tinctoria var. fuciformis bereits von Schunck studirt worden war. Durch Auskochen mit Wasser und Kalk, Fällen der geklärten Abkochung mit Salzsäure und Krystallisiren des Niederschlags mit Alkohol

Erythrinsäure.

stellte Stenhouse eine *Erythrinsäure* dar, deren Lösung in Wasser und in Alkohol nicht Lackmus röthet, und welche sich gegen Ammoniak und Chlorkalk ähnlich verhielt, wie Alpha- und Beta-Orsellsäure. Die bei + 100° getrocknete Säure gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

	Gefunden			Berechnet
C^{20}	56,85	56,94	57,14	56,87
H^{11}	5,56	5,33	5,63	5,21
O^{10}	37,59	37,73	37,23	37,92,

---

1) Am angeführten Orte.

welche mit der Formel $C^{20}H^{10}O^{9} + \dot{H}$ übereinstimmen.

Diese Formel konnte zwar nicht durch Analyse der Salze von dieser Säure mit Kalk oder Baryt controlirt werden, aber dadurch, dass die Säure mit starkem Alkohol gekocht wurde, bildete sie *erythrinsaures Aethyloxyd,* welches nach dem Verdunsten des Alkohols mit Wasser umkrystallisirt und dann nach dem Trocknen bei + 100° bei der Analyse die folgenden Resultate gab:

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	60,65	60,74	60,25
H^{15}	6,33	6,31	6,27
O^{10}	33,02	33,05	33,48.

welche mit der Formel $C^{4}H^{5}O + C^{20}H^{10}O^{9}$ übereinstimmen.

Vermischt man eine warme Lösung dieser Aetherart mit einer ebenfalls warmen Lösung von basischem essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt gefunden wurde aus:

C	18,63	18,91
H	1,66	1,71
O	8,70	8,37
$\dot{P}b$	70,78	71,01,

aber Schunck hat für diese Verbindung keine Zusammensetzungsformel aufgestellt.

Erythrinsaures Methyloxyd wird erhalten, wenn man die Säure mit starkem Holzalkohol kocht. Es schiesst in dünnen Nadeln oder Blättern an, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{22}	59,13	59,36	58,67
H^{13}	5,52	5,69	5,78
O^{10}	35,18	35,04	35,55,

was mit der Formel $C^2H^5O + C^{20}H^{10}O^9$ übereinstimmt.

Kocht man eine Lösung von erythrinsaurer Kalkerde oder Baryterde eine kürzere Zeitlang, so erhält man zwei neue Körper: *Erythrelinsäure* und *Picroerythrin*, von denen der letztere schon aus früheren Untersuchungen von Schunck bekannt ist. Die Erythrelinsäure wird dabei nur in geringer Menge gebildet, und sie schlägt sich aus der Flüssigkeit nieder, wenn man sie mit Salzsäure vermischt. Sie krystallisirt in kleinen glimmerähnlichen Blättern, und sie giebt unter Entwickelung von Kohlensäuregas ein farbloses Orcin, wenn man ihre Lösung in Wasser kocht. Sie schmeckt sauer, und bringt mit Chlorkalk eine violette Färbung hervor. Ihr Barytsalz ist leicht löslich und krystallisirt in langen, vierseitigen Prismen. Im Uebrigen ist sie noch nicht genauer untersucht worden.

Erythrelinsäure.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher sich die Erythrelinsäure abgeschieden hat, verdunstet, so krystallisirt daraus das *Picroerythrin* in gelben Nadeln, welche durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos werden. Es schmeckt bitter, löst sich bedeutend leichter in warmem Wasser als in kaltem, giebt mit Chlorkalk eine blutrothe Reaction, und wird seine Lösung in Ammoniak dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so bildet es ein, einem rothen Farbstoff ähnliches Orcin. Bei der Analyse fand es Schunck zusammengesetzt aus:

Picroerythrin.

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	53,07	53,23	52,71
H^{23}	6,08	5,96	5,94
O^{20}	40,85	40,82	41,35,

wonach er die Formel $C^{44}H^{23}O^{20}$ dafür aufstellt.

Eine Verbindung von constanter Zusammensetzung des Picroerythrins mit Kalk oder Baryt konnte Schunck nicht hervorbringen. Bei der Bildung des Picroerythrins aus der Erythrelinsäure wird Kohlensäuregas entwickelt und dafür die Bestandtheile von Wasser gebunden. Das Picroerythrin kann in seiner Lösung in Wasser lange Zeit gekocht werden, und es verändert sich dabei nur partiell. Kocht man es dagegen mit einem Ueberschuss von Kalk oder Baryt, so wird ausser Orcin noch ein anderer Körper gebildet, welcher theils

Erythroglucin.

Erythroglucin und theils Pseudo-Orcin genannt worden ist. Am Besten wird das Erythroglucin erhalten, wenn man den Kalk-Auszug von der Roccella Montagnei einige Stunden lang kocht, die Lösung auf $\frac{1}{4}$ einkocht, den Kalk mit Kohlensäure daraus niederschlägt, filtrirt und bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Dieser Syrup besteht dann aus Orcin, Erythroglucin, einem rothen Farbstoff und aus einem Harz. Man schüttelt ihn mit Aether, welcher daraus das Orcin und einen Theil von dem Farbstoff auflöst, während das Erythroglucin ungelöst bleibt. Anstatt des Aethers kann man auch starken Alkohol anwenden. Lässt man das Ungelöste einige Tage lang ruhig stehen, so schiesst daraus das Erythroglucin in kleinen glänzenden Krystallen an, welche durch Pressen und Auswaschen mit kaltem Alkohol von Farbstoff und Orcin befreit und dann durch Umkrystallisiren mit siedendem Alkohol in grossen, diamantglänzenden Krystallen, welche dem quadratischen System angehören, erhalten werden.

Das Erythroglucin reagirt neutral, schmeckt süss und riecht beim Erhitzen wie Zucker. Von Ammoniak und Chlorkalk wird es nicht verändert, so wie

auch nicht von Brom. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber in der Wärme bildet sie damit Oxalsäure. Es wird weder durch neutrales noch durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, und kann nicht in Gährung versetzt werden. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{10}	39,46	39,42	39,36	39,22
H^{15}	8,55	8,30	8,60	8,49
O^{10}	51,99	52,28	52,04	52,29,

wonach die Formel dafür = $C^{10}H^{15}O^{10}$ ist, welche jedoch auf keine Weise controlirt werden konnte, da es nicht glücken wollte, das Erythroglucin mit einem anderen Körper zu vereinigen.

Stenhouse fand die Quantität des Farbstoffs in der Roccella Montagnei = 12, in der südamerikanischen Flechte = 7 und in der Varietät vom Cap der guten Hoffnung, so wie in der Lecanora tartarea zwischen 2 und 1½ Procent.

Evernia prunastri.

Ausser den angeführten Flechten hat Stenhouse auch die Evernia prunastri untersucht. Diese Flechte ist zwar schon früher von Rochleder und Heldt chemisch studirt worden, aber Stenhouse vermuthet, dass diese Chemiker nicht die richtige Flechte unter Händen gehabt haben. Nachdem er, wie bei der Untersuchung der vorhergehenden Flechten angeführt worden ist, durch Behandlung der Flechte mit Wasser und Kalk eine Lösung dargestellt hatte, versetzte er diese mit Salzsäure, wodurch ein reichlicher, hellgelber und flockiger Niederschlag entstand, welcher nach dem Auswaschen und vorsichtigen Trocknen mehrere Male in der Wärme mit Spiritus behandelt wurde, bis sich ungefähr ⅔ von dem Nie-

derschlage aufgelöst hatten. Aus der Lösung in Spiritus schossen beim Erkalten gelbe Krystalle von *Evernsäure* an, welche durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren mit schwachem Spiritus vollkommen farblos erhalten werden. Der in Spiritus ungelöste Theil enthält Usninsäure.

Evernsäure.

Die Evernsäure ist unlöslich in kaltem und nur unbedeutend in warmem Wasser löslich. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, und die Lösungen röthen Lackmus. Sie ist geschmacklos. Bei der trocknen Destillation giebt sie ein brenzliches Oel und ein Sublimat, welches Orcin zu sein scheint. Ihre Lösung in Ammoniak nimmt allmälig eine dunkelrothe Farbe an. Durch Chlorkalk wird sie schwach gelb gefärbt. Sie verliert bei + 100° Wasser, und sie wurde dann zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{34}	61,63	61,61	61,44
H^{16}	5,00	5,16	4,82
O^{14}	33,37	33,23	33,74,

wonach sie mit der Formel $C^{34}H^{15}O^{13} + \dot{H}$ ausgedrückt wird.

Wird die Evernsäure in überschüssigem Kali aufgelöst und dann Kohlensäuregas hineingeleitet, so setzt sich das *Kalisalz* in kleinen Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren mit schwachem Alkohol und Behandeln mit Thierkohle rein erhalten werden. Das Salz löst sich leicht in einer Kali-haltigen Flüssigkeit, aber schwieriger in einer Lösung von kohlensaurem Kali und in kaltem Wasser. Nach einer vollständigen Analyse dieses Salzes giebt Schunck dafür die Formel $\dot{K} + C^{34}H^{15}O^{13}$. Sollte es jedoch nicht auch ein saures Salz gewesen sein können.

Das *Barytsalz* wird ähnlich bereitet wie das Kali-

salz. Es löst sich wenig in Wasser, aber leicht in schwachem Spiritus, und es krystallisirt in kleinen Prismen. Das so bereitete und nachher im luftleeren Raume getrocknete Salz wurde vollständig analysirt und dabei nach der Formel $\dot{Ba}C^{34}\overline{H}^{15}O^{13} + \dot{\overline{H}}$ zusammengesetzt gefunden.

Wird die Evernsäure in einem Ueberschuss von kaustischem Kali aufgelöst und die Lösung einige Minuten lang gekocht, so setzt die dunkelbraune Flüssigkeit, nachdem man sie mit Kohlensäure gesättigt hat, Krystalle von einem Kalisalze ab, dessen Säure eine neue ist, welche den Namen *Everninsäure* bekommen hat. Nach dem Auswaschen mit kaltem Spiritus (in Wasser und warmem Spiritus ist das Salz leichter löslich) und Behandeln mit Thierkohle ist das Salz rein. Wenn man es dann mit Salzsäure zersetzt, so erhält man die Säure als flockigen Niederschlag, und wird dieser in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, so schiesst sie daraus in haarförmigen, seideglänzenden Krystallen an. Ein besseres Bereitungs-Verfahren der Everninsäure besteht darin, dass man die Evernsäure mit Barytwasser im Ueberschuss kocht, wobei sich kohlensaurer Baryt niederschlägt. Nachdem man diesen abfiltrirt hat, wird die Everninsäure mit Salzsäure abgeschieden, und darauf nach der vorhin angeführten Methode gereinigt. Die Mutterlauge davon enthält dann Orcin, welches bei der Umsetzung der Evernsäure in Everninsäure gebildet worden ist, weil diese letztere Säure die Bildung von Orcin nicht veranlassen kann, wenn man sie mit Baryt oder Kali kocht.

Everninsäure.

Die Everninsäure ist geschmacklos, wenig löslich

in kaltem, aber bedeutend in siedendem Wasser, so wie leicht in Alkohol und Aether. Sie röthet Lackmus, entwickelt beim Erhitzen einen angenehmen Geruch und giebt ein weisses Sublimat. Chlorkalk färbt sie gelb, und ihre Lösung in Ammoniak nimmt keine rothe Farbe an, wenn man sie dem Zutritt der Luft aussetzt. Nach dem Trocknen im luftleeren Raume und darauf über Schwefelsäure gab sie bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	59,25	59,28	59,34
H^{10}	5,78	5,66	5,49
O^{8}	34,97	34,86	35,17,

welche mit der Formel $C^{18}H^{9}O^{7} + \dot{H}$ übereinstimmen.

Everninsaurer Baryt wird erhalten, wenn man die Evernsäure mit überschüssigem Baryt kocht, die Flüssigkeit darauf mit Kohlensäure sättigt, den gefällten kohlensauren Baryt abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Aether oder kaltem Alkohol behandelt, um Orcin auszuziehen. Der Rückstand wird nun in warmem schwachen Spiritus aufgelöst und die Lösung erkalten gelassen, wobei das Barytsalz in langen vierseitigen Prismen anschiesst, die sich federförmig zusammen gruppiren. Dieses Salz ist vollständig analysirt und nach der Formel $\dot{B}aC^{18}H^{9}O^{7} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden worden. Im luftleeren Raume verliert dieses Salz ein und durch Trocknen bei + 100° zwei Atome Wasser.

Everninsaures Silberoxyd, $\dot{A}gC^{18}H^{9}O^{7}$, schlägt sich weiss nieder, wenn man salpetersaures Silberoxyd durch everninsaures Ammoniumoxyd zersetzt. Es ist vollständig analysirt worden.

worden sind. Eine ähnliche Verbindung scheint das Orcin mit Chlor zu bilden, aber diese hat nicht so rein dargestellt werden können, um genauer studirt zu werden.

Ungeachtet die procentische Zusammensetzung des Orcins uns schon lange Zeit bekannt gewesen ist, so war doch noch eine Unsicherheit darin übrig geblieben, mit welcher Formel es repräsentirt werden sollte. Stenhouse [1]) hat nun nach seinen Analysen mit dem wasserfreien Orcin, wie es durch wiederholte Umkrystallisirungen mit wasserfreiem Aether erhalten wird, die Formel $C^{14}H^{8}O^{4}$ dafür angenommen. In seinem krystallisirten Zustande hat es sich demnach mit 2 Atomen Wasser verbunden. Stenhouse schlägt vor, dieses Orcin, welches in dem monoklinometrischen System krystallisirt, in Zukunft *Alpha-Orcin* zu nennen, weil er bei der trocknen Destillation der Usninsäure einen anderen damit verwandten Körper entdeckt hat, welchen er *Beta-Orcin* nennt. Stenhouse hat auch die Verbindung des Alpha-Orcins darzustellen versucht, aber er konnte dabei nicht, wie Dumas angegeben hatte, mit Bleioxyd eine Verbindung auf einem bestimmten Sättigungsgrade erhalten, indem der Gehalt an Bleioxyd bei 3 Analysen zu 67,3, 69,6 und 82,8 Procent gefunden wurde.

Beta-Orcin. Das Beta-Orcin wird am besten durch trockne Destillation der rohen Usninsäure erhalten, wobei es sich theils in gelben Krystallen sublimirt und theils mit einer braunen Flüssigkeit überdestillirt. Wird das Destillat mit vielem Wasser gekocht, um es von einem Harz zu trennen, so schiesst das Beta-Orcin nach dem Verdunsten der Lösung in Wasser bis zur Sy-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVIII, 99.

rupconsistenz in Krystallen daraus an, welche, wenn man sie auspresst, mit Wasser umkrystallisirt, mit Thierkohle behandelt, und nun mit schwachem Spiritus umkrystallisirt, vollkommen farblos erhalten werden. Es krystallisirt im quadratischen Systeme. Das Beta-Orcin wird auch gebildet, wenn man die Usninsäure mit einem Ueberschuss von Kalk, Baryt oder Kali kocht, aber es ist dann schwieriger von einem dabei zugleich in grosser Menge gebildeten sauren Harze zu reinigen.

Das Beta-Orcin löst sich in Wasser auf, besonders in siedendem, so wie auch in Alkohol und in Aether. Es schmeckt süss und reagirt neutral. Beim Erhitzen sublimirt es sich ohne Rückstand, und seine Dämpfe haben einen erstickenden Geruch. Beim Behandeln mit Ammoniak nimmt es eine blutrothe Farbe an, welche bald dunkler wird. In Berührung mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali bildet es einen purpurrothen Farbstoff. Durch Chlorkalk nimmt es eine blutrothe Farbe an, während das Alpha-Orcin dadurch eine violettrothe Farbe bekommt. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure giebt es kein Wasser ab. Die Lösungen desselben werden nicht durch neutrale Salzlösungen gefällt, aber wohl durch basisches essigsaures Bleioxyd; der gebildete Niederschlag löst sich jedoch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf, und die Flüssigkeit färbt sich ausserdem bald roth in der Luft. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{38}	68,84	68,70	68,70	69,20	68,68
H^{24}	7,32	7,32	7,36	7,50	7,22
O^{10}	23,84	24,08	23,94	23,30	24,10

Die danach berechnete Formel = $C^{38}H^{24}O^{10}$

ist jedoch nur eine empirische, und sie konnte auf keine Weise controlirt werden.

Strecker's Kritik der vorstehenden Untersuchungen.

Die im Vorhergehenden angeführten Untersuchungen und die daraus gezogenen Schlüsse sind von Strecker [1]) einer kritischen Prüfung unterzogen worden. Dieser Chemiker nimmt für die Alpha-Orsellsäure die Formel $C^{32}H^{14}O^{4}$ an, nach welcher dann die für die Säure und für deren Barytsalz berechneten Zusammensetzungen folgende werden:

Alpha-Orsellsäure			Alpha-orsellsaurer Baryt		
	Gefundenes Mittel	Berechnet		Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{32}	60,5	60,4	C^{32}	49,2	49,8
H^{14}	5,0	4,4	H^{13}	3,8	3,4
O^{14}	34,5	35,2	O^{13}	27,6	27,0
			$\dot{B}a$	19,4	19,8.

Die Umsetzung der Alpha-Orsellsäure in Alpha-Orsellinsäure wird dann nach folgendem Schema erklärt:

$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2\dot{H} = 2C^{16}H^{8}O^{8}$$

Alpha-Orsellsäure Alpha-Orsellinsäure,

so wie auch die Bildung des Orcins so wohl aus der Alpha-Orsellsäure als auch aus der Alpha-Orsellinsäure nach folgendem Schema:

$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2\dot{H} = 2C^{14}H^{8}O^{4} + 4\ddot{C} \text{ und}$$

$$C^{16}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{8}O^{4} + 2\ddot{C}.$$

In Betreff der Beta-Orsellsäure, deren Zusammensetzung so nahe mit der der Alpha-Orsellsäure übereinstimmt, macht jedoch Strecker darauf aufmerksam, dass beide Säuren vielleicht identisch sein könnten. Inzwischen nimmt er doch für die Beta-Orsellsäure die Formel $C^{34}H^{16}O^{15}$ an, wonach die be-

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXVIII, 108.

rechneten Zusammensetzungen für sie und ihr Barytsalz die folgenden sind:

	Beta-Orsellsäure			Beta-Orsellsaurer Baryt	
	Gefundenes Mittel	Berechnet		Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{34}	60,1	60,0	C^{34}	49,5	49,0
H^{16}	5,2	4,7	H^{16}	4,1	3,8
O^{15}	34,7	35,3	O^{15}	37,9	38,8
			$\dot{B}a$	18,5	18,4

Da er ferner für das Roccellin die Formel $C^{18}H^{8}O^{7}$ annimmt, wonach sich die gefundene Zusammensetzung zu der berechneten verhält, wie

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{18}	62,6	62,8
H^{8}	4,8	4,7
O^{7}	32,6	32,5

so wird dadurch die mögliche Umsetzung der Beta-Orsellsäure in Alpha-Orsellinsäure und Roccellin nach dem Schema:

$$C^{34}H^{16}O^{15} = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{18}H^{8}O^{7}$$

erklärt, so wie auch die bei der Behandlung der Beta-Orsellsäure mit Alkohol stattfindende Bildung von alpha-orsellinsaurem Aethyloxyd.

Für das Erythroglucin nimmt er die Formel $C^{8}H^{10}O^{8}$ an, und die beim Kochen des Picroerythrins stattfindende Bildung von Erythroglucin und von Orcin glaubt er mit Annahme einer anderen Zusammensetzungsformel für das Picroerythrin auf folgende Weise zu erklären:

$$C^{24}H^{16}O^{14} + 2\dot{H} = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{8}H^{10}O^{8} + 2\ddot{C}$$

Picroerythrin.

Die Erythrelinsäure betrachtet Strecker mit der Alpha-Orsellinsäure als identisch, und Stenhouse's erythrinsaures Aethyloxyd hält er für nichts anderes als für alpha-orsellinsaures Aethyloxyd. Das Zerfal-

len der Alpha-Orsellinsäure beim Kochen mit Baryt in Alpha-Orsellinsäure und in Picroerythrin wird dann leicht auf folgende Weise erklärt:

$$2C^{20}H^{11}O^{10} + 2\dot{H} = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{24}H^{16}O^{14}$$

Erythrinsäure.

Inzwischen würde die Formel für die Erythrinsäure auch $= C^{28}H^{15}O^{14}$ sein können, in welchem Falle die Bildung der Alpha-Orsellinsäure und des Picroerythrins auf ihre Kosten erklärt wird durch:

$$2C^{28}H^{15}O^{14} + 2\dot{H} = 2C^{16}H^{8}O^{8} + C^{24}H^{16}O^{14}$$

Erythrinsäure.

Berechnet man die Zusammensetzungen nach diesen Ansichten und vergleicht man sie dann mit den von Stenhouse gemachten Analysen, so werden folgende Werthe erhalten:

Erythrinsäure.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{28}	57,0	56,9
H^{15}	5,5	5,1
O^{14}	37,5	38,0

Alpha-Orsellinsaures Aethyloxyd.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{20}	60,7	61,2
H^{12}	6,3	6,1
O^{8}	33,0	32,7

Alpha-Orsellinsaures Methyloxyd

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{18}	59,2	59,3
H^{10}	5,6	5,5
O^{8}	35,2	35,2.

Picroerythrin.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{12}	53,1	52,9
H^{8}	6,0	5,9
O^{7}	40,9	41,2

Erythroglucin.

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{8}	39,4	39,3
H^{10}	8,4	8,2
O^{8}	52,2	52,5.

Mit der Annahme der Formeln von Stenhouse für die Evernsäure und Everninsäure wird die Bildung dieser letzteren Säure neben Orcin aus der

ersteren Säure durch Barytwasser auf folgende Weise erklärt:

$$C^{34}H^{16}O^{14} + 2\dot{H} = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{18}H^{10}O^{8} + 2\ddot{C}$$

Evernsäure. Everninsäure.

In Betreff der von Schunck vor einiger Zeit in der Lecanora Parella entdeckten Säure ist Strecker der Ansicht, dass sie eine den eben angeführten Säuren analoge Säure sey, welche durch Kochen mit Baryt in Alpha-Orsellinsäure (Lecanorsäure) und in Parellsäure $= C^{18}H^{8}O^{8}$ getheilt werde.

Für die Usninsäure nimmt Strecker die Formel $C^{28}H^{18}O^{14}$ und für das krystallisirte Beta-Orcin die Formel $C^{34}H^{18}O^{6} + 3\dot{H}$ an, und nach diesen Formeln werden die gefundenen und berechneten Zusammensetzungen folgende:

Usninsäure.			Beta-Orcin.		
	Gefundenes Mittel	Berechnet		Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{28}	63,6	63,7	C^{34}	68,9	68,7
H^{18}	5,0	5,0	H^{21}	7,3	7,1
O^{14}	31,4	31,3	O^{9}	23,8	24,2,

und die Bildung des Beta-Orcins aus Usninsäure erklärt sich dann auf folgende Weise:

$$C^{38}H^{18}O^{14} = C^{34}H^{18}O^{6} + 4\ddot{C}$$

Schunck's Kritik von Stenhouse's Untersuchungen.

Schunck[1]) hat die Untersuchungen von Stenhouse ebenfalls kritisch geprüft, und er ist dabei in vielen Fällen zu anderen Resultaten gekommen. Er ist nämlich zu der Ansicht gelangt, dass das Product, welches durch Behandlung der Lecanorsäure, des Erythrins, der Erythrinsäure, der Alpha-Orsellsäure und Beta-Orsellsäure mit Alkohol erhalten wird, in allen Fällen ein und derselbe Körper sey, nämlich

1) Phil. Mag. XXXIII, 249.

$C^4H^5O + C^{18}H^8O^8$, nach welcher Formel die berechnete Zusammensetzung die folgende ist:

C^{22}	60,83
H^{13}	5,98
O^9	33,19.

Zu dieser Aetherart, welche er Lecanorsäure-Aether nennt, rechnet er auch den Körper, welcher Pseudoerythrin genannt worden ist. Schunck glaubt daher, dass sowohl Erythrin, als auch Erythrylin, Erythrinsäure, Alpha-Orsellsäure und Beta-Orsellsäure nur Lecanorsäure mit verschiedenen Paarlingen sind.

Die Formel für die Erythrinsäure nimmt Schunck $= C^{42}H^{23}O^{21}$ und die für das Picroerythrin[1]) $= C^{24}H^{16}O^{14}$. Nach diesen Formeln sind die berechneten Zusammensetzungen dafür die folgenden:

	Erythrinsäure		Picroerythrin.	
	Aeq.	Berechnet	Aeq.	Berechnet
C	42	56,89	24	52,94
H	23	5,18	16	5,87
O	21	37,93	14	41,19,

und hiernach erklärt er die Bildung des Picroerythrins auf Kosten der Erythrinsäure nach folgendem Schema:

$$C^{42}H^{23}O^{21} + \dot{H} = C^{18}H^8O^8 + C^{24}H^{16}O^{14}$$

Erythrinsäure. Lecanorsäure. Picroerythrin.

Für das Erythroglucin, womit auch Schunck einige Analysen gemacht hat, nimmt er die Formel $C^{22}H^{28}O^{22}$ an, nach welcher dann die gefundene und berechnete Zusammensetzung dafür die folgende ist:

---

1) Schunck schlägt vor, den Namen Picroerythrin in *Erypikrin* und den Namen Erythroglucin in *Eryglucin* zu verändern.

	Gefunden		Berechnet
C^{22}	39,60	39,75	39,29
H^{28}	8,49	8,71	8,32
O^{22}	51,91	51,54	52,39,

und die Bildung desselben aus Picroerythrin geht dann nach folgendem Schema vor sich:

$$C^{24}H^{16}O^{14} + 12\dot{H} = C^{22}H^{28}O^{22} + 2\ddot{C}.$$

Picroerythrin. Erythroglucin.

Schunck glaubt gleichwie Strecker, dass die Alpha-Orsellsäure und Beta-Orsellsäure als identisch und mit der Formel $C^{34}H^{18}O^{14}$ repräsentirt werden müssen, nach welcher ihre berechnete procentische Zusammensetzung ist:

C^{34}	61,08
H^{18}	5,38
O^{14}	33,54,

und da die Erythrinsäure als eine mit Picroerythrin gepaarte Lecanorsäure betrachtet werden kann, wenn 1 Atom Wasser daraus ausgetreten ist, so kann die (Alpha) Orsellsäure in gleicher Art als eine mit Orcin gepaarte Lecanorsäure angesehen werden, nachdem daraus 1 Atom Wasser ausgetreten ist. Also:

$$C^{34}H^{18}O^{14} + \dot{H} = C^{18}H^{8}O^{8} + C^{16}H^{17}O^{7}$$

Orsellsäure. Lecanorsäure Krystall. Orcin.

wobei er demnach annimmt, dass das Orcin im krystallisirten Zustande mit der Formel $C^{16}H^{17}O^{7}$ ausgedrückt werden müsse.

Die Formel der Alpha-Orsellinsäure gleichwie die der Erythrelinsäure betrachtet er $= C^{18}H^{9}O^{9}$, wonach die berechnete procentische Zusammensetzung derselben die folgende ist:

C^{18}	57,14
H^{9}	4,75
O^{9}	38,11.

wonach sie dann nichts anderes sein würde, als eine Lecanorsäure, die sich mit den Elementen von 1 Atom Wasser vereinigt hat. Er führt hierbei an, dass er die Lecanorsäure aus ihrer Verbindung mit Baryt gefällt und dass sie sich dadurch in die Säure $C^{18}H^{9}O^{9}$ umgesetzt habe.

Die Formel der Evernsäure nimmt Strecker = $C^{36}H^{17}O^{15}$ an, wonach die berechnete Zusammensetzung derselben folgende ist:

C^{36}	61,19
H^{17}	4,78
O^{15}	34,03.

womit auch die Analysen ihrer Salze mit Kali und Baryt von Stenhouse übereinstimmen. Die Evernsäure würde in diesem Falle eine mit Everninsäure gepaarte Lecanorsäure sein, wie das folgende Schema zeigt:

$$C^{36}H^{17}O^{15} + \dot{H} = C^{18}H^{8}O^{8} + C^{18}H^{10}O^{8}$$

Evernsäure. Lecanorsäure Everninsäure.

Erythrylin. Den Körper in der Roccella tiuctoria, welchem Kane[1]) den Namen *Erythrylin* und die Formel $C^{22}H^{16}O^{6}$ gegeben hat, repräsentirt Schunck mit der Formel $C^{42}H^{29}O^{12}$, wonach die berechnete procentische Zusammensetzung die folgende ist:

C^{42}	66,85
H^{29}	7,68
O^{12}	25,47,

wonach das Erythrylin eine mit Rocellsäure gepaarte Lecanorsäure sein würde, nachdem daraus 2 Atome Wasser ausgetreten sind, wie das folgende Schema zeigt:

---

1) Berzelius' Jahresbericht XXII, 367.

$$C^{42}\dot{H}^{29}O^{12} + 2^{\cdot} = C^{18}H^{8}O^{8} + C^{24}H^{23}O^{6}$$

Erythrylin. Lecanorsäure. Roccellsäure.

Bildung des Orcins.

In einer kurzen Abhandlung über das Bromorcin geben **Laurent** und **Gerhardt**[1]) an, dass die Formel für das getrocknete Lecanorin (**Schunck's**, **Rochleder's** und **Heldt's** Lecanorsäure) ihrer Ansicht nach $= C^{32}H^{14}O^{7}$ seyn müsse, und dass das krystallisirte Lecanorin ausserdem zwei Atome Wasser enthalte. Für das *Pseudoerythrin* stellen sie die Formel $C^{20}H^{12}O^{8}$ und für das *Orcein* die Formel $C^{14}H^{7}NO^{6}$ auf. Der Process beim Kochen des Lecanorins mit Barytwasser wird dann auf folgende Weise erklärt:

$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2\dot{H} = 2(\ddot{C} + C^{14}H^{8}O^{4})$$

Lecanorin Orcin

Der Process beim Kochen des Lecanorins mit Alkohol ist dann der folgende:

$$C^{32}H^{14}O^{14} + C^{4}H^{6}O^{2} = 2\ddot{C} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{20}H^{12}O^{8}$$

Beim Kochen des Pseudoerythrins mit Alkalien wird kohlensaures Alkali, Alkohol und Orcin gebildet:

$$C^{20}H^{12}O^{8} + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C^{4}H^{6}O^{2} + C^{14}H^{8}O^{4},$$

und wenn sich dann aus dem Orcin durch den gleichzeitigen Einfluss von Ammoniak und Luft das Orcein bildet, so geschieht dieses nach folgendem Schema:

$$C^{14}H^{8}O^{4} + O^{6} + NH^{3} = C^{14}H^{7}NO^{6} + 4\dot{H}$$

Eigenthümliche Stoffe in Pflanzen.

Lebourdais[2]) hat in einer Abhandlung über die in Pflanzen vorkommenden characteristischen und eigenthümlichen Bestandtheile in der thierischen Kohle angeblich ein Mittel gefunden, um diese Körper daraus abzuscheiden. Seine Methode, welche jedoch weder neu ist noch darauf Anspruch machen kann,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 319.
2) Daselbst, S. 58.

dass sie diese Körper in einem völlig reinen Zustande liefert, besteht darin, dass man Wasserauszüge von Pflanzen so lange mit thierischer Kohle, welche durch Behandeln mit Salzsäure und Auswaschen von allen Salzen befreit worden ist, digerirt, bis sie farblos geworden sind, und dass man dann die Körper mit Alkohol auszieht, welche hierauf beim Verdunsten des Alkohols zurückbleiben.

Auf diese Weise hat er aus den Blättern der Stechpalme einen nicht krystallisirenden Körper, das *Ilicin*, ausgezogen; aus der Meerzwiebel bekam er ebenfalls einen nicht krystallisirenden Körper, das *Scillitin*; aus der Arnica montana das *Arnicin*, aus der Columbowurzel das *Columbin*, aus den Coloquinten das *Colocynthin*, welches sich in kleinen Warzen absetzte, und ausserdem Strychnin, Chinin u. s. w.

Asparagin. Piria[1]) hat Wicken im Dunklen wachsen lassen, sie dann abgeschnitten, nachdem sie die Höhe von 0,6 Meter erreicht hatten, und hierauf aus dem daraus ausgepressten Saft das Asparagin bereitet. Nachdem der Saft verdunstet und das dabei abgeschiedene Albumin abfiltrirt worden war, wurde er bis zur Syrupconsistenz verdunstet und dann der Krystallisation überlassen. Das hierbei auskrystallisirte Asparagin wurde durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Von 10 Kilogrammen Wicken bekam er auf diese Weise 150 Grammen Asparagin. Als er dann versuchte, das Asparagin aus solchen Wicken darzustellen, welche beim vollständigen Zutritt des Lichts aufgewachsen waren, erhielt er daraus eine eben so grosse Menge. In den Samen ist kein Asparagin enthalten. Beim Beginn des Blühens,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 160.

so wie auch während der Samen-Bildung enthält der Wickensaft kein Asparagin, so dass sich also dieser Körper nur während des Wachsens in der Pflanze zu bilden scheint. Piria hat die Analyse des krystallisirten Asparagins wiederholt und die Zusammensetzung desselben folgendermaassen gefunden:

	Gefunden		Berechnet
	Direct bereitet	Aus der Verbindung mit Kupferoxyd abgeschieden.	
C^8	31,80	32,09	32,00
H^{10}	6,85	6,79	6,67
N^2	18,84	18,80	18,67
O^8	42,51	42,32	42,66.

Man hat früher vermuthet, dass das krystallisirte Asparagin 2 Atome Wasser enthalte, welche beim Trocknen in einer Temperatur von + 100° daraus weggingen. Aber Piria fand, dass das Asparagin Lackmus röthet, und dass es mit Kupferoxyd eine Verbindung bildet, sowohl wenn man es damit kocht, als auch wenn man die Lösung desselben in der Wärme mit einer warmen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd versetzt, wo sich dann in beiden Fällen die blaue Kupferoxyd-Verbindung im krystallinischen Zustande absetzt, welche bei der Analyse folgende Resultate gab:

	Gefunden			Berechnet
C^8	29,30	29,43	29,35	29,50
H^7	4,41	4,51	4,36	4,30
N^2	17,25	17,25	17,25	17,21
S^5	24,64	24,43	24,65	24,58
$\dot{C}u$	24,40	24,38	24,39	24,41.

Diese Resultate entsprechen der Formel $\dot{C}uC^8H^7N^2O^5$ und sie würden nun ausweisen, dass das krystallisirte

Asparagin 3 Atome Wasser enthält, wovon 2 Atome bei + 100⁰ daraus weggehen. Dass das Asparagin bei seiner Vereinigung mit dem Kupferoxyd keine Veränderung erleidet, glaubt er aus der Analyse folgern zu können, welche er damit gemacht hat. Er zersetzte nämlich die Kupferoxyd-Verbindung mit Schwefelwasserstoff und verdunstete die abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation, und es schoss dann gewöhnliches Asparagin daraus an. Die Kupferoxyd-Verbindung ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber etwas löslich in siedendem; dagegen löst sie sich leicht in Säuren und in Ammoniak. Bei + 120⁰ verliert sie kein Wasser.

Eine Lösung von reinem Asparagin erleidet keine Veränderung; ist es aber gefärbt und unrein, so wird die Lösung alkalisch, sie fängt dann an nach thierischen Stoffen zu riechen, und der Gehalt an Asparagin vermindert sich darin, während Ammoniak und Bernsteinsäure gebildet werden. Dasselbe findet statt, wenn man ausgepressten Saft von Wicken zu einer Lösung von reinem Asparagin setzt. Piria hat durch Analyse das Vorhandensein der Bernsteinsäure bestätigt. Die Bildung dieser Säure erklärt sich aus folgendem Schema:

$$C^8H^{10}N^2O^8 + 2\dot{H} = 2\dot{N}H^4C^4H^2O^3$$

Asparagin. — Bernsteinsaures Ammoniumoxyd,

so dass also während des Gährungsprocesses 2 Aequivalente Wasserstoff absorbirt werden. Da hierbei Sauerstoff frei werden oder noch ein anderer Körper gebildet werden muss, so bleibt für die völlige Erklärung des Processes noch zu erforschen übrig, welcher dieser Körper sein kann.

Piria hat ferner die Beobachtung bestätigt, dass

Asparaginsäure gebildet wird, wenn man Asparagin mit Salzsäure oder mit reiner Salpetersäure kocht, aber dagegen fand er die Angabe nicht richtig, nach welcher durch fortgesetztes Kochen der Asparaginsäure mit concentrirter Salzsäure eine neue eigenthümliche Säure gebildet werden sollte. Als er einmal eine Salpetersäure-haltige Lösung der Asparaginsäure mit essigsaurem Bleioxyd fällte, so bekam er ein in nadelförmigen Prismen krystallisirendes, glänzendes Salz, welches sich bei der Analyse nach der Formel $\dot{P}b\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{P}bC^8H^5NO^6 + \dot{H}$ zusammengesetzt zeigte, also als ein Doppelsalz von salpetersaurem und asparaginsaurem Bleioxyd herausstellte. Er versuchte dann, aber vergebens, dasselbe noch einmal hervorzubringen.

Behandelt man dagegen das Asparagin mit rauchender Salpetersäure, oder leitet man das Gas von salpetriger Säure in eine Lösung von Asparagin in reiner Salpetersäure, so entwickelt sich Stickoxydgas, während Aepfelsäure gebildet wird. Die auf diese Weise gebildete Aepfelsäure ist analysirt worden. Als dann Piria auf Grund dieser Beobachtung das Verhältniss der Asparaginsäure und des Asparagins zur Aepfelsäure verglich, so fand er, dass die erstere als die Aminsäure der Aepfelsäure und das letztere als das Amid dieser Säure betrachtet werden kann, wie das folgende Schema darstellt:

$$NH^2C^4H^2O^3 + \dot{H}C^4H^2O^4 = C^8H^7NO^8$$

Malaminsäure. Asparaginsäure.

$$\text{und } 2NH^2C^4H^2O^3 = C^8H^4N^2O^6$$

Malamid. Asparagin.

Dass diese Ansicht von der Zusammensetzung der Asparaginsäure und des Asparagins die richtige ist,

hat er auch noch dadurch darzulegen gesucht, dass Oxalsäure, Bernsteinsäure und Buttersäure gebildet werden, wenn man Oxamid, Succinamid und Butyramid auf ähnliche Weise mit rauchender Salpetersäure behandelt werden. Meiner Ansicht nach scheint es auch sehr wahrscheinlich zu seyn, dass dieses der Fall ist. Inzwischen kann man dann nicht annehmen, dass die Verbindung, welche Piria unter dem Namen Asparagin-Kupferoxyd analysirt hat, wirklich Asparagin als solches enthalte, sondern dass es darin als ein ganz anderer Körper anzusehen ist, welcher durch seine Neigung 1 Atom Wasser aufzunehmen, wenn er aus seiner Verbindung mit dem Kupferoxyd frei gemacht wird, das Asparagin (=Malamid) regenerirt. Die Formel des bei + 100° getrockneten Asparagins muss dann $C^4H^4NO^3 = NH^2C^4H^2O^3$ seyn, während das krystallisirte ausserdem noch ein 1 Atom Wasser enthält.

Wird Asparagin mit Kalihydrat geschmolzen, so entwickelt es Ammoniak, während Essigsäure und Oxalsäure gebildet werden. Eine Bildung von Aepfelsäure hat Piria dabei nicht beobachten können.

Dessaignes und Chautard[1]) haben gefunden, dass das Asparagin nicht blos in den Stengeln von Wicken vorkommt, sondern auch in denen von Erbsen, Bohnen, türkischen Bohnen und Linsen, wenn sie im dunkeln aufgeschossen sind. In Dahlien und in Eibisch fanden sie ebenfalls Asparagin. Dagegen fanden sie es nicht in dem Saft der Stengel vom Kürbis, Hafer, Buchweizen und Kartoffeln. Die erhaltene Quantität von Asparagin haben sie in vielen Fällen

1) Journ. de Pharm. XIII, 245.

quantitativ bestimmt. Für das krystallisirte Asparagin haben sie dieselbe Formel gefunden, als Piria.

Sie haben gefunden, dass Silberoxyd in Asparagin auflöslich ist, und dass die Lösung beim Verdunsten kleine Krystall-Anhäufungen liefert, welche im reflectirtem Lichte schwarz zu sein scheinen, aber im Durchsehen braungelb, und welche bei der Analyse sich nach der Formel $\dot{A}gC^8H^7N^2O^5$ zusammengesetzt zeigten. Gefunden wurden darin 48,94 Proc. Silberoxyd, während die Rechnung 48,53 Proc. giebt.

Das Asparagin treibt Essigsäure, wiewohl langsam, aus essigsaurem Bleioxyd aus. Es löst Quecksilberoxyd auf, aber beide Verbindungen konnten nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden. Kocht man Asparagin mit Wasser und Zinkoxyd, so setzen sich nachher aus der Flüssigkeit beim Erkalten blättrige Krystalle ab, welche bei + 100° nicht an Gewicht verlieren, und welche nach dem bei der Analyse herausgestellten Gehalt an Zinkoxyd (gefunden wurde 25,17 Proc., während die Rechnung 24,77 Proc. fordert) nach der Formel $\dot{Z}nC^8H^7N^2O^5$ zusammengesetzt waren. Das Asparagin geht mit salpetersaurem Silberoxyd eine Verbindung ein, welche in feinen Nadeln krystallisirt und welche, getrocknet bei + 100°, nach der Formel $2\dot{A}g\ddot{\ddot{N}} + C^8H^8N^2O^6$ zusammengesetzt ist. Sie bildet sich, wenn man die eintretenden Bestandtheile in gehörigen Proportionen auflöst und die Lösung verdunstet. Diese Verbindung kann umkrystallisirt werden, ohne dass sie sich zersetzt. Versucht man eine entsprechende Verbindung mit salpetersaurem Bleioxyd hervorzubringen, so erhält man nur eine gummiartige Masse. Mit Schwefelsäure scheint das Asparagin keine Verbindung ein-

zugehen. Mit Oxalsäure bildet das Asparagin eine Verbindung welche in kleinen Krystallen anschiesst, und zusammengesetzt nach der Formel $C^4H^4NO^3 + \dot{H}\ddot{C}$, wenn man Asparagin und Oxalsänre in dem angeführten Atom-Verhältnissen auflöst und die Lösung verdunstet. Dessaignes und Chautard, welche im Allgemeinen das bei + 100° getrocknete Asparagin als nach der Formel $C^4H^4NO^3$ zusammengesetzt betrachten, führen zuletzt an, dass das Asparagin im zerstreuten Lichte leicht durch Chlor zersetzt wird, so wie auch, dass es sich durch braunes Bleisuperoxyd im Sieden mit Entwickelung von Ammoniak zersetzt, dass aber dabei keine Asparaginsäure gebildet werde.

Berberin. Bödeker[1]) hat Berberin aus der Columbowurzel dargestellt. Nachdem man die Wurzel mit 70 procentigem warmen Alkohol ausgezogen hat, wird die Lösung verdunstet, worauf sich Columbin beim ruhigen Stehen langsam daraus absetzt. Die davon abgeschiedene Flüssigkeit wird bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in heissem Wasser aufgelöst, und die Lösung mit Salzsäure versetzt, wodurch ein Niederschlag gebildet wird, den man wieder in 80 procentigem Alkohol auflöst. Wird diese Lösung mit Aether vermischt, so scheidet sich ein undeutlich krystallinisches gelbes Pulver daraus ab, welches sich bei genauerer Untersuchung als salzsaures Berberin herausstellte. Dieses Berberin soll in der Columbowurzel in grösserer Quantität vorkommen, als Columbin. Bödeker hält es für wahrscheinlich, dass das

1) Journ. für pract. Chem. XLIII, 501. — Archiv der Pharm. LIV, 335.

Columbin eher als das Berberin in der Wurzel gebildet werde.

Agrostemmin.

Durch Behandeln der Samen von Agrostemma Githago mit Alkohol hat Schulze [1]) einen Körper ausgezogen, welchen er *Agrostemmin* nennt. Am besten ist es, schwächeren Spiritus anzuwenden und etwas Essigsäure zuzusetzen. Die Lösung wird etwas eingekocht, mit kaustischem Kalk gekocht, der dann gebildete Niederschlag mit Alkohol siedend ausgezogen, worin sich nun das Agrostemmin auflöst, welches hierauf durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt wird. Das reine Agrostemmin ist gelbweiss, krystallisirt in Blättern, schmilzt beim Erhitzen, löst sich nur wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol, und die Lösung soll alkalisch reagiren. Ungeachtet Schulze das Agrostemmin als ein neues vegetabilisches Alkali betrachtet, und ausserdem die Bereitung und Verhältnisse einiger salzartiger Verbindungen desselben anführt, so glaube ich doch, dass wir noch neue Untersuchungen abzuwarten haben, ehe wir diesen Angaben völliges Vertrauen schenken können. Daher war ich der Meinung, diesen Körper unter den in einzelnen Pflanzen vorkommenden Stoffen anführen zu müssen, aber noch nicht unter den Alkaloiden. Das Verhalten beim Kochen mit kaustischem Kali, wobei es unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt werden soll, so wie auch die Zerstörung desselben durch concentrirte Schwefelsäure u. s. w., veranlassen ausserdem den Wunsch, dass weitere Forschungen darüber angestellt werden.

Verhalten des Amygdalins zu Säuren.

In Betracht des Umstandes, dass Amygdalin = $C^{40}H^{27}NO^{22}$ als eine gepaarte Verbindung entweder

1) Archiv der Pharm. LV, 298. LVI, 163.

von Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Zucker, oder von Benzoyl, Cyan und Gummi angesehen werden kann, wie die folgende Uebersicht darstellt:

$$C^{40}H^{27}NO^{22} = C^{14}H^{6}O^{2} + HC^{2}N + 2C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Amygdalin — Bittermandelöl — Cyanwasserstoff — Zucker

$$C^{40}H^{27}NO^{22} = C^{14}H^{5} + C^{2}N\ 2C^{12}H^{11}O^{11}$$

Amygdalin — Benzoyl — Cyan — Gummi

welche Ansichten mit dem Verhalten des Amygdalins gegen Emulsin im Einklang stehen, so wie auch mit dem Verhalten des Zuckers gegen Säuren, hat Wöhler[1]) die Bemerkung gemacht, dass wenn man das Amygdalin mit einer sehr starken Chlorwasserstoffsäure behandelt, dasselbe sich in der Wärme gelb und dann braun färbt, und dass sich darauf ein huminartiger Körper abscheidet. Verdunstet man dann die davon abfiltrirte Flüssigkeit bei gelinder Temperatur, so kann man aus dem Rückstande mit Aether Mandelsäure ausziehen, während Huminsäure und Salmiak zurückbleiben. Geschieht dagegen das Verdunsten in einer Temperatur über + 100°, so zersetzt sich die Mandelsäure weiter, sie wird amorph und löst sich dann zwar in wenig Wasser, aber sie scheidet sich nach einem Zusatz von mehr Wasser in Gestat eines schweren gelben Oels ab, welches geruchlos ist.

In der Absicht, den Mandelsäure-Aether direct darzustellen, leitete Wöhler Chlorwasserstoffsäuregas in ein breiförmiges Gemenge von Amygdalin und Alkohol. In dem Maasse wie die Masse gesättigt und dabei erwärmt wurde, löste sich das Amygdalin auf, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Nach

1) Ann. der Chemie und Pharm. LXVI, 238.

einigen Tagen setzte sich daraus Salmiak ab, dessen Quantität sich durch einen Zusatz von Aether noch vermehrte. Die Aetherlösung liess beim Verdunsten einen braunen Syrup zurück, aus welchem sich beim Vermischen mit Wasser eine schwere Flüssigkeit absonderte, von welcher Wöhler vermuthet, dass sie Amygdalinsäure-Aether ist. Die Amygdalinsäure, welche als

$$\dot{H} + C^{40}H^{26}O^{24} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}HO^{3} + 2C^{12}H^{10}O^{10}$$

Amygdalinsäure — Bittermandelöl — Ameisensäure — Zucker

betrachtet werden kann, hat sich dadurch gebildet, dass ein Theil des Zuckers oder Gummi's nicht in Humin verändert wurde, sondern sich mit der Mandelsäure vereinigte. — Der auf diese Weise gebildete Amygdalinsäure-Aether ist hellbraun, schwerer als Wasser, löst sich bedeutend in Wasser auf, wiewohl er dabei zersetzt wird, schmeckt bitter und zusammenziehend, und er verflüchtigt sich nicht, wenigstens nicht ohne Zersetzung.

Oenanthin. Gerding[1]) hat getrocknete Oenanthe fistulosa mit 80 procentigem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, aus der von dem Niederschläge abfiltrirten Flüssigkeit das im Ueberschuss zugesetzte Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, und die wieder filtrirte Flüssigkeit verdunstet, worauf sich ein Harz daraus absetzte, welches Gerding *Oenanthin* nennt. Dieses Harz enthält Stickstoff, löst sich in Spiritus und in Essigsäure, aber wenig in Aether. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es nicht aufgelöst und durch Salpetersäure wird es zerstört. Es besitzt einen widri-

1) Journ. für pract. Chemie XLIV, 175.

gen Geschmack und einen durchdringenden narkotischen Geruch. Im Uebrigen ist es noch nicht so untersucht worden, dass man es schon für einen eigenthümlichen selbstständigen Körper erklären könnte.

Aethyl-Verbindungen. Neutrales schwefelsaures Aethyloxyd.

Wetheril[1]) hat gefunden, dass die bisher noch nicht dargestellte neutrale Verbindung von Schwefelsäure und Aethyloxyd gebildet wird, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in der Kälte auf wasserfreien Aether oder absoluten Alkohol einwirken lässt, in welchem letzteren Fall kein Weinöl gebildet wird. Am besten wird es bereitet, wenn man wasserfreie Schwefelsäure in künstlich abgekühlten Aether einleitet. Die dabei gebildete syrupdicke Lösung wird darauf mit einem gleichen Volum Aether und der 4 fachen Volummenge Wasser geschüttelt, wobei sie sich in 2 Schichten theilt, von denen die obere das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd enthält. Die ätherartige Flüssigkeit wird darauf mit Kalkmilch geschüttelt, um schweflige Säure und einen Farbstoff daraus wegzunehmen, und der Aether abdestillirt. Dabei nimmt der Rückstand eine schwach saure Reaction an, aber nach dem Waschen mit Wasser und Wegtrocknen des grössten Theils von Wasser mit Löschpapier, und durch nachheriges Trocknen über Schwefelsäure unter einer Luftpumpe bekommt man das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd rein. Es ist nun eine ölartige Flüssigkeit, schmeckt scharf, riecht nach Pfeffermünzöl, und bewirkt auf Papier einen Fettfleck, der aber bald wieder verschwindet. Specif. Gewicht = 1,12. Im reinen Zustande ist es farblos, aber gewöhnlich hat es eine gelbe Farbe. Es kann unverändert destillirt werden, was aber in einer Atmos-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 118.

phäre von Kohlensäuregas geschehen muss, so wie auch bei einer Temperatur, welche nicht + 110 — 120° überschreitet. Chlor zersetzt es nicht in der Kälte, aber es wird davon mit grüner Farbe absorbirt, und Wasser scheidet dann das Oel ab. Schwefelwasserstoff übt in der Kälte keine Wirkung darauf aus, behandelt man es aber mit Kalium-sulfhydrat, so bildet sich Aethyl-sulfhydrat (Mercaptan). Es löst sich in rauchender Salpetersäure und Wasser schlägt es daraus wieder nieder; setzt man aber Kali zu der Lösung, so bildet sich salpetrigsaures Aethyloxyd. Behandelt man es auf dieselbe Weise mit Salzsäure und Kali, so kann man nachher ein Oel davon abdestilliren, welches schwerer als Wasser ist, und welches nach Aepfeln riecht. Bei der Analyse hat sich die Zusammensetzung desselben der dem *neutralen schwefelsauren Aethyloxyd* entsprechend herausgestellt, es wird daher mit der Formel $C^4H^5O\ddot{S}$ = $\dot{A}e\ddot{S}$ ausgedrückt. Die Resultate der Analyse waren:

	Gefunden			Berechnet
C^4	30,69	30,51	30,74	31,17
H^5	6,31	6,33	6,27	6,49
O	—	—	—	10,39
$\ddot{S}$	51,56	51,55	51,95	51,95

Behandelt man das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd mit warmem Wasser, indem man es zuweilen damit durchschüttelt, so löst es sich allmälig darin auf, und man erhält eine saure Flüssigkeit, aus welcher Alkohol abdestillirt werden kann. Sättigt man darauf die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, so schiesst nach dem Verdunsten zuerst ein Salz daraus an, welches durch Wiederauflösen und Ausfällen mit Alkohol rein erhalten wird, und welches Wetherill

in Folge einer damit ausgeführten Analyse als methionsauren Baryt betrachtet [1]). Die Mutterlauge, woraus dieser methionsaure Baryt angeschossen ist, enthält sowohl schwefelsauren Aethyloxyd-Baryt (weinschwefelsauren Baryt) als auch ätherschwefelsauren (isäthionsauren) Baryt.

Doppelsalze von schwefelsaurem Aethyloxyd

Marchand [2]) hat einige Doppelsalze von schwefelsaurem Aethyloxyd untersucht, welche 12 Jahre lang aufbewahrt worden waren. Dabei fand er die Doppelsalze desselben von Kali, Natron, Ammoniumoxyd, Lithion, Talkerde, Kupferoxyd, Nickeloxyd und Kobaltoxyd noch unverändnrt. Das Strontiansalz war vollkommen zersetzt, und diese Zersetzung geht leicht vor sich, mit Entwickelung eines angenehmen Weingeruchs. Das Barytsalz zersetzt sich ziemlich leicht, so dass, wenn man eine Lösung von diesem Salze kocht, sich schwefelsaurer Baryt niederschlägt, während die Flüssigkeit sauer wird, und dass, wenn man sie nun sättigt und wieder kocht, noch mehr davon niedergeschlagen werden kann. Verdunstet man aber nun die wieder neutralisirte Lösung, so schiesst ein Barytsalz daraus an, welches zwar denselben Gehalt an Baryt enthält, wie der schwefelsaure Aethyloxyd-Baryt, welches aber doch nicht damit identisch zu seyn scheint, eine Erfahrung, welche schon früher von Gerhardt gemacht worden ist. Der schwefelsaure Aethyloxyd-Kalk erhält sich ziemlich lange Zeit, wenn man ihn gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt. Die Doppelsalze von Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul, Uranoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd waren vollkommen zersetzt worden, und aus der da-

1) Berzelius' Jahresb. XXI, 417.

2) Journ. für pract. Chem. XLIV, 122.

von abgeschiedenen Flüssigkeit konnte kein Weinöl erhalten werden.

Cyanursäure-Aether, Cyansäure-Aether.

Wurtz[1]) giebt an, dass sich Cyanursäure-Aether bildet, wenn man schwefelsaures Aethyloxyd-Kali im Oelbade mit dem an Alkali reichsten Salze von cyanursaurem Kali destillirt. Das Product condensirt sich im Halse der Retorte zu einer krystallinischen Masse, welche durch wiederholte Umkrystallisirungen mit warmem Alkohol rein erhalten wird. Sie ist der in Rede stehende Aether, welcher prismatische glänzende Nadeln bildet, bei + 85° schmilzt, farblos ist und schwerer als Wasser. In Wasser ist er wenig löslich, aber von Alkohol und von gewöhnlichem Aether wird er leicht aufgelöst. Er kocht bei + 276° und destillirt dann unverändert über. Sein Gas wiegt 7,4 und drückt 4 Volumen aus, wonach das berechnete Gewicht = 7,37 ist. Nach diesem Gewicht des Gases, so wie auch nach den Resultaten der Analyse (von der jedoch die Zahlenwerthe nicht mitgetheilt sind) drückt Wurtz die Zusammensetzung mit der Formel $C^6N^3O^3 + 3C^4H^5O$ aus. Er glaubt, dass diese Zusammensetzung einen Beweis für die Eigenschaft der Cyanursäure (Berzelius' Cyanurensäure) liefere, dass sie 3 Atome Base sättige, und dass also Wöhler's[2]) Ansicht über die Zusammensetzung der Cyanursäure unrichtig sey. Da inzwischen diese Ansicht von Wurtz im vollkommenen Widerspruch mit dem gefundenen Gehalt an Wasserstoff in den Salzen der Cyanursäure steht, und sich ausserdem nicht gut mit dem Verhalten in Uebereinstimmung bringen lässt, dass der in Rede stehende Cyanursäure-

1) Compt. rend. XXVI, 368.

2) S. den vorigen Jahresbericht, S. 34.

Aether beim Kochen mit Kali Ammoniak entwickelt, während kohlensaures Kali gebildet und Alkohol regenerirt wird, ein Verhalten, welches dagegen dem analog ist, welches beim Kochen von cyansaurem Kali stattfindet, während die Cyanursäure ohne Zersetzung mit Kali behandelt werden kann, — so scheint es mir vielmehr, als habe Wurtz hierbei eine eigenthümliche Modification von dem Cyansäure-Aether, $\dot{A}e\dot{C}y$, hervorgebracht, als dass er einen Cyanursäure-Aether in Händen gehabt hätte. Ist dieses der Fall, so würde ich vorschlagen, ihn bis auf Weiteres Beta-Cyansäure-Aether zu nennen und mit der Formel $\dot{A}e\dot{C}y\beta$ zu bezeichnen, wodurch wir den Namen Cyansäure-Aether oder Alpha-Cyansäure-Aether einer anderen Verbindung erhalten, welche ebenfalls von Wurtz beobachtet worden ist, und zu welcher wir nun übergehen wollen.

Wurtz[1]) hat nämlich gefunden, dass wenn man schwefelsaures Aethyloxyd-Kali mit cyansaurem Kali destillirt, sowohl (alpha)-cyansaures als auch (beta)-cyansaures (Wurtz's cyansaures) Aethyloxyd gebildet wird, welche dann durch Rectification von einander getrennt werden können, weil der erstere sehr flüchtig ist, aber nicht der letztere. Nach mehreren Rectificationen über Chlorcalcium ist der Alpha-Cyansäure-Aether eine dünnflüssige Flüssigkeit, welche stark das Licht bricht, einen starken Geruch besitzt und Thränen hervorruft. Er ist leichter als Wasser und hat in Gasform 2,4 specifisches Gewicht. Seine Zusammensetzung soll durch die Formel $C^6H^5NO^2 = C^4H^5O + C^2NO = \dot{A}e\dot{C}y\alpha$ ausgedrückt werden.

1) Compt. rend. XXVII, 241.

Löst man diesen Aether in warmem Ammoniak auf, so schiessen aus der Lösung beim Verdunsten Prismen an, welche nach der Formel $C^6H^8N^2O^2$ zusammengesetzt sein sollen, und welche sich demnach dadurch gebildet haben, dass 1 Atom Ammoniak mit 1 Atom von dem Cyansäure-Aether in Verbindung getreten ist. Diese Krystalle schmelzen leicht in Wasser und in Alkohol, und sie entwickeln Ammoniak, wenn man sie mit Kali kocht.

Behandelt man den Cyansäure-Aether mit Wasser, so entwickelt er Kohlensäure, und man erhält eine Krystallmasse, welche durch Auflösen in Wasser oder Alkohol gereinigt werden kann. Diese neue Verbindung ist nach der Formel $C^{10}H^{12}N^2O^2$ zusammengesetzt, und ihre Bildung wird durch folgendes Schema deutlich:

$$2C^6H^5NO^2 + 2\dot{H} = 2\ddot{C} + C^{10}H^{12}N^2O^2.$$

Trichloroxamid, Chloracetamid.

Aus der Aehnlichkeit in der Krystallform hat Gerhardt[1]) darzulegen gesucht, dass das von Malaguti entdeckte und sogenannte Chlorcarbethamid mit der Verbindung identisch ist, welche Chloracetamid genannt worden ist. Dieses Verhältniss ist schon früher von Berzelius[2]) dargestellt worden, wobei die Verbindung Trichloroxamid genannt wurde. Malaguti[3]) hat zwar eingeräumt, dass dieses der Fall sey, wenn diese Verbindung durch Sättigen des trichloroxalsauren Aethyloxyds mit flüssigem kaustischem Ammoniak bereitet werde, aber er giebt an, dass das Verhalten ein anderes sey, wenn man trocknes Ammoniakgas davon absorbiren lässt, indem dann die

1) Compt. rend. XXVII, 116.
2) Lehrbuch der Chemie. V, 673.
3) Compt. rend. XXVII, 188.

Verbindung nach der Formel $C^{10}H^{6}N^{2}Cl^{7}O^{3}$ zusammengesetzt seyn soll. Inzwischen hat Gerhardt[1]) dagegen angeführt, dass er trocknes Ammoniakgas sowohl über Trichloroxalsäure-Aether als auch über Emplecin (= Ether chlorosuccinique Malaguti) geleitet, und dass er dabei ein Product erhalten habe, welches nach dem Reinigen Trichloroxamid gewesen sei.

Emplecyansäure, Acide chlorosuccinique.

Nach einer Bestimmung des Gehalts an Silber in dem Salze, worin Malaguti's Acide chlorosuccinique (Berzelius' Emplecyansäure) den negativen Bestandtheil bildet, hat Gerhardt am angeführten Orte den Schluss ziehen zu können geglaubt, dass die Zusammensetzung der in Rede stehenden Säure nicht = $C^{6}HCl^{5}NO^{2}$ sey, welche Malaguti davon angegeben habe, sondern dass sie mit der Formel $C^{8}H^{3}Cl^{4}NO^{4}$ ausgedrückt werden müsse, weil sich dann die gleichzeitige Bildung derselben neben Trichloroxamid und Salzsäure bei der Einwirkung von Ammoniak auf Emplecin sehr leicht nach dem folgenden Schema erklären lasse:

$$C^{16}HCl^{15}O^{8} + 3NH^{3} = 3HCl + 2C^{4}H^{2}Cl^{3}NO^{2} + C^{8}H^{3}Cl^{4}NO^{4}$$

Emplecin. Trichloroxamid Emplecyansäure.

Cyanäthyl.

Franckland und Kolbe[2]) haben nach Pelouze's Methode Cyanäthyl dargestellt, und sie geben darüber an, dass das specif. Gewicht desselben = 0,7889 bei + 12,°6 ist, und dass es bei + 88° kocht. Es ist ziemlich löslich in Wasser, aber es wird grösstentheils aus dieser Lösung wieder abgeschieden, wenn man Chlornatrium oder Chlorcalcium darin auflöst. Das specifische Gewicht des Gases davon fanden sie bei zwei Versuchen = 1,9333 und

1) Compt. rend. XXVII, 238. Journ. de Pharm. XIV, 289.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 299.

1,923, während es nach der Rechnung = 1,9288 ist. Sie haben ferner die Zusammensetzungsformel dafür = C^6H^5N = AeCy durch Analyse bestätigt.

Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium.

Franckland und Kolbe[1]) haben auch den Zersetzungs-Process des Cyanäthyls durch Kalium genauer studirt. Lässt man das Cyanäthyl tropfenweise auf Kalium fallen, so wirken sie so heftig auf einander ein, dass im Anfange eine Feuer-Erscheinung dabei stattfindet. Es entwickelt sich dabei ein farbloses Gas, welches sich nicht bei — 18⁰ condensirt, in Wasser nicht löslich ist, und einen ätherartigen Geruch besitzt. Alkohol absorbirt 1,13 seines Volums. Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, und Schwefel und Jod vereinigen sich nicht damit in der Wärme. Das specifische Gewicht war = 1,076. Bei der Analyse zeigte es sich nach der Formel C^2H^3 zusammengesetzt, so dass es also *Methyl* ist, dessen Gas nach dieser Formel berechnet 1,0365 wiegen müsste.

Methyl.

Chloräthyl.

Werden Methylgas und Chlorgas mit einander vermischt, so wirken sie im Dunkeln nicht auf einander ein; setzt man aber das Gemenge dem Einflüss von zerstreutem Lichte aus, so verschwindet die Farbe des Chlors, aber das Gasgemenge behält dabei sein ursprüngliches Volum, und es bildet sich ausser Chlorwasserstoffsäuregas ein auderes Gas, dessen specifisches Gewicht mit dem des *Chloräthyls* = C^4H^5Cl übereinstimmt, und welches auch dieselbe Zusammensetzung hat. Es ist jedoch nicht mit dem bis jetzt bekannten Chloräthyl identisch, weil es noch bei — 18⁰ gasförmig bleibt, und sich in seiner halben Volummenge Wasser auflöst, während das bisher bekannte

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 269.

Chloräthyl schon bei + 12° flüssig wird und bei — 18° krystallisirt, so wie sich dieses auch in seiner gleichen Volummenge Wasser auflöst. Die dargestellte Verbindung ist also eine isomerische Modification von Chloräthyl, welche bis auf Weiteres Beta-Chloräthyl genannt werden kann.

Kyanäthin-Ammoniak.

Wenn man 1 Atom Methyl von 1 Atom Cyanäthyl abzieht, so bleibt C^2H^2Cy übrig, und müssen daher wenigsten die Elemente für diese Verbindung in dem zähen gelblichen Rückstand enthalten seyn, welcher bei der Einwirkung des Kaliums auf Cyanäthyl übrig bleibt. Behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so zieht dasselbe Cyankalium aus, und lässt einen weissen Körper unaufgelöst zurück, welcher sich in siedendem Wasser auflöst und sich daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Blättern wieder abscheidet. Dieser Körper hat die Charactere einer organischen Salzbasis, er ist weiss, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei ungefähr + 190° und fängt bei + 280° an zu kochen, wobei er jedoch partiell zersetzt wird. Er löst sich leicht in Alkohol, wenig in kaltem, aber ziemlich in siedendem Wasser, und die Lösung reagirt alkalisch. Mit Kalilauge kann er gekocht werden, ohne dass er sich zersetzt, und schmilzt man ihn damit, so sublimirt er sich grösstentheils unzersetzt. Er löst sich leicht in allen Säuren, und die Lösungen geben beim Verdunsten krystallisirende Salze. Setzt man kaustische oder kohlensaure Alkalien zu den Lösungen dieser Salze, so wird die Base daraus niedergeschlagen. Die Salze haben einen bitteren und widrigen Geschmack, und sie lösen sich alle in Wasser und in Alkohol. Franckland und Kolbe haben diese Base *Kyanäthin* genannt, welcher Name jedoch in *Kyanäthin-Ammoniak* ver-

ändert werden muss. Sie fanden sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Aequivalente		Berechnet
C	65,6	65,6	6	18	65,5
H	9,3	9,2	5	15	9,1
N	25,5	25,5	1	3	25,4
	100,4	100,3			

welche Zusammensetzung mit der des Cyanäthyls übereinstimmt, aber in Folge der Analysen ihrer Salze hat es sich herausgestellt, das die Formel dafür nicht C^6H^5N ist, sondern $= C^{18}H^{15}N^3 = C^{18}H^{12}N^2 + Ak$.

Salpetersaures Kyanäthin - Ammoniumoxyd krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen farblosen Prismen. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	47,5	47,4
H^{16}	7,0	7,0
N^4	24,6	24,5
O^6	—	21,1,

welche Resultate der Formel $C^{18}H^{12}N^2\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$ entsprechen.

Kyanäthin-Ammonium-Platinchlorid, $C^{18}H^{12}N^2AmCl + PtCl^2$, wird als ein gelbrother Niederschlag erhalten, wenn man concentrirte Lösungen der darin eintretenden Salze vermischt. In Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Aether löst es sich ziemlich auf, aber schwieriger in Wasser und es schiesst daraus in grossen rubinrothen Octaedern an. Die Lösung dieses Salzes in Alkohol wird durch Kochen zersetzt, indem sich Ammonium-Platinchlorid daraus abscheidet. Das bei + 100° getrocknete Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	29,1	29,1
H^{16}	4,4	4,3
N^{3}	—	11,4
Cl^{3}	—	18,7
Pt	26,2	26,5.

Die Salze dieser Base mit Schwefelsäure und Salzsäure sind leicht löslich in Wasser, aber sie krystallisiren nicht. Das essigsaure Salz verliert beim Verdunsten, selbst unter einer Luftpumpe, die Essigsäure in so weit, dass es basisch wird. Das oxalsaure Salz krystallisirt in Prismen. Das oxalchlorid-dithionsaure Salz ist ebenfalls krystallisirbar.

Franckland und Kolbe versuchten, das Kyanäthin auch noch auf andere Weise, als die angegebene, darsustellen, aber vergebens. Es bildet sich selbst nicht einmal, wenn man die angegebene Bereitungsweise so wenig abändert, dass man das Kalium zu dem Cyanäthyl setzt, anstatt dass man das letztere auf das erstere tropft. Es wird auch nicht gebildet, wenn man das Cyanäthyl in einem verschlossenen Gefässe bis zu + 240° erhitzt, indem es dabei unverändert bleibt. Die Quantität des Kyanäthins, welche sich nach der angeführten Methode bildet, beträgt nur einige Procente von dem angewandten Cyanäthyl.

Aethylunterschwefelsäure, Aethyldithionsäure.

Muspratt[1]) hat gefunden, dass Aethylrhodanür (Schwefelcyanäthyl) durch Behandeln mit einer gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure verändert wird. Es bilden sich dabei salpetrige Säure, Stickoxyd, Kohlensäure und auch Schwefelsäure, wenn die Salpetersäure stark ist. Ist die Salpetersäure dagegen

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 45. — Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 251.

schwach, so wird fast keine Schwefelsäure gebildet. Giesst man die bei der wechselseitigen Einwirkung dieser Körper überdestillirende Flüssigkeit einige Male in die Retorte zurück, so erhält man zuletzt ein Destillat, welches, nachdem man davon die Salpetersäure im Wasserbade weggedunstet hat, ein im Ansehen der Schwefelsäure ähnliches Oel ist, welches einen unangenehmen Lauchgeruch besitzt. Dieses Oel enthält nun *Aethyl-Unterschwefelsäure (= Aethyl-Dithionsäure).* Sättigt man es mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich schwefelsaurer Baryt ab, und wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet und die Lösung mit absolutem Alkohol versetzt, so schiesst daraus das reine äthyl-unterschwefelsaure Salz an. Um die Säure daraus zu erhalten, fällt man daraus den Baryt mit Schwefelsäure, sättigt die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Bleioxyd, zersetzt das erhaltene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff und verdunstet die abfiltrirte Lösung, wobei sie nun die Säure liefert. — Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Rhodanäthyl wird durch folgendes Schema erklärt:

$$C^6H^5S^2 + 5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} = C^4H^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + 2\ddot{N} + 4\dddot{N} + 2\ddot{C}$$

Rhodanäthyl.

Diese Säure verträgt eine hohe Temperatur, ohne dass sie sich zersetzt. Sie schmeckt unangenehm sauer, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und bildet mit allen Basen lösliche Salze. Schmilzt man sie mit Kalihydrat und vermischt man darauf die Masse mit Schwefelsäure oder Salzsäure, so entwickelt sie reichlich schweflige Säure.

Aethyl-dithionsaure Baryterde, $\dot{Ba}\,Ae\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + \dot{H}$, krystallisirt aus einer durch langsames Verdunsten concentrirten Lösung in rhombischen Prismen. Sie löst

sich leicht in Spiritus und Aether, aber nicht in absolutem Alkohol. Sie verliert bei + 100° ihr Wasseratom, und sie zeigte sich dann bei der Analyse zusammengesetzt aus

	Gefunden		Berechnet
C^4	13,76	13,16	13,52
H^5	3,21	3,05	2,81
S^2	17,99	17,56	18,01
O^5	22,35	22,97	22,54
$\dot{B}a$	42,69	43,26	43,13.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{P}b Ae \ddot{\ddot{S}} + \dot{H}$, krystallisirt in farblosen Tafeln, und löst sich sehr leicht sowohl in Wasser als auch in Alkohol. Es ist auf den Gehalt an Bleioxyd und an Wasser analysirt worden.

Das *Kupferoxydsalz* ist wegen seiner Leichtlöslichkeit nur schwierig krystallisirt darzustellen. Das einige Tage lang über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde bei der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupferoxyd der Formel $\dot{C}u Ae \ddot{\ddot{S}} + 5\dot{H}$ entsprechend zusammengesetzt gefunden.

Muspratt hat ferner gefunden, dass sich die Aethyl-Dithionsäure auch bildet, wenn man Rhodanäthyl mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt.

Leitet man Chlor durch Rhodanäthyl, so wird dieses erst durch eine anhaltende Einwirkung zersetzt, wobei Chlorcyan und ein schweres in Wasser lösliches, gelbes Oel gebildet werden.

Durch eine Lösung von Kali in Alkohol wird das Rhodanäthyl allmälig zersezt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei blutroth und nimmt einen eigenthümlichen Geruch an; aber Ammoniak entwickelt sich dabei nicht.

Sulfäthyl-Schwefelsäure.

Muspratt hat auch das Kupfersalz von der von Löwig und Weidmann zuerst beobachteten Säure analysirt, welche durch Einwirkung von Salpetersäure

auf Aethylsulfhydrat (Mercaptan) und auf Aethylbisulfuret gebildet wird, und welche von Berzelius *Sulfäthyl-Schwefelsäure* genannt worden ist. Nach der Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff zeigte sich das bei + 100° getrocknete Salz der Formel $\dot{C}uC^4H^5S^2O^4 + \dot{H}$ entsprechend zusammengesetzt.

Zusammensetzung der Chloräther-arten.

Gerhardt [1]) hat die Formeln tabellarisch zusammengestellt, welche nach seiner Ansicht die Metamorphosen-Producte auf eine richtige Weise ausdrücken, die durch Einwirkung von Chlor auf Aetherarten hervorgebracht werden. Für mehrere der dabei in Formeln dargestellte Verbindungen hat er andere Vereinigungs-Verhältnisse der Elemente, so wie auch andere wechselseitige Atomverhältnisse darin vorschlagen zu müssen geglaubt, als welche wir bis jetzt als die richtigen betrachtet haben. Die von ihm auf diese Weise in Betrachtung gezogenen Verbindungen sind diejenigen, welche er Ether chloroformique, perchloracetique, Chlorocarbonique, chloroxalique und chlorosuccinique genannt hat, so wie auch die Derivate, welche daraus durch Wärme, Kali und Ammoniak gebildet werden.

Reagens auf Alkohol.

Thomson [2]) wendet die Eigenschaft des Alkohols, dass er bei der Einwirkung der Chromsäure Aldehyd bildet, unter Reduction der Chromsäure zu grünem Chromoxyd, an, um geringe Quantitäten von Alkohol zu entdecken. Ist die alkoholhaltige Flüssigkeit gefärbt oder zusammengesetzt, so ist es am besten, $\frac{1}{3}$ davon abzudestilliren. Enthält sie eine Säure, so muss diese vorher durch Alkali neutralisirt werden. An-

---

1) Journ. de Pharm. XIV, 229.
2) Buchn. Repert. XLIX, 63.

Cyanmethyl

Franckland und Kolbe[1] geben an, dass bei der Bereitung von Cyanmethyl durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd-Kali mit Cyankalium das Destillat sowohl kohlensaures Ammoniak als auch Cyanammonium enthält, und dass sich der grössere Theil des Cyanmethyls in dem bei der Destillation übergegangenen Wasser aufgelöst befindet, dass es sich aber aus dieser als eine braune Masse abscheidet, wenn man geschmolzenes Chlorcalcium darin auflöst. Wird die braune Masse dann erwärmt, so destillirt das Cyanmethyl als eine klare Flüssigkeit davon ab. Es hat nun einen durchdringenden betäubenden Geruch, ähnlich dem von faulen Fischen. Bei der Aufbewahrung färbt es sich allmälig braun.

Methyl-Dithionsäure. Methyl-Unterschwefelsäure.

Durch eine ähnliche Behandlung des Methylrhodanürs mit Salpetersäure, wie S. 478 für das Aethylrhodanürs angeführt worden ist, hat Muspratt[2] eine Säure und mit dieser Salze von Baryt und anderen Basen dargestellt, welche *Methyl-Dithionsäure* (*Methyl-Unterschwefelsäure* nach Muspratt) ist, oder dieselbe Säure, welche Kolbe[3] erhielt, als er das Kalisalz von der Oxalchlorid-Dithionsäure in Berührung mit Zink einem elektrischem Strom aussetzte.

Methyl-Dithionsaure Baryterde, $\text{Ba}\text{Me}\ddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}$, löst sich leicht in Wasser, und wird daraus durch Alkohol wieder abgeschieden. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde dieses Salz zusammengesetzt gefunden aus:

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 297.
2) Das. LXV. 259. — Chem. Soc. Quat. Journ. I, 52.
3) Berzelius' Jahresbericht XXVI, 68.

	Gefunden	Berechnet
C^2	7,23	7,34
H^5	1,58	1,24
S^2	19,80	19,56
O^5	24,65	25,04
$\dot{Ba}$	46,74	46,82.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{Pb}Me\dddot{S} + \dot{H}$, krystallisirt aus seiner Lösung in Wasser in rhombischen Prismen, und es verliert bei + 100° sein Krystallwasser.

Das *Kupferoxydsalz* krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösung, und es ist äusserst leicht auflöslich. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist es = $\dot{Cu}Me\dddot{S} + 5\dot{H}$.

Sulfmethyl-Schwefelsäure.

Durch Behandlung von Methylbisulfuret mit Salpetersäure hat Muspratt eine der Sulfäthyl-Schwefelsäure entsprechende *Sulfmethyl-Schwefelsäure* dargestellt, deren Bleioxydsalz in rhombischen Prismen krystallisirt. Bei der Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^2	5,87	6,01
H^4	2,01	2,00
S^2	—	16,11
O^5	—	20,03
$\dot{Pb}$	54,33	55,85,

welche der Formel $\dot{Pb}C^2H^3S^2O^4 + \dot{H}$ entsprechen.

Salpetersaures Amyloxyd.

Hoffmann[2]) bereitet salpetersaures Amyloxyd auf die Weise, dass er 30 Grammen concentrirter Salpetersäure mit 10 Grammen Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke[3]) vermischt, dann 10 Grammen

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 374.

2) Besser wäre es gewesen, wenn er das specif. Gewicht angegeben hätte.

salpetersauren Harnstoff zufügt und nun erst 40 Grammen Amyl-Alkohol hinzusetzt und die Mischung gelinde erhitzt. Nach beendigter Destillation hat man 2 Schichten in der Vorlage. Man setzt Wasser zu, schüttelt gut durch, hebt die obere Schicht mit einer Pipette ab und rectificirt diese. Im Anfange ist der Siedpunkt + 110°, aber er steigt dann bald auf + 148° und wird nun stationär, worauf man das Uebergehende für sich auffängt. Man erhält dabei eine farblose ölartige, widrig und nach Wanzen riechende Flüssigkeit, welche süsslich und brennend, aber höchst unangenehm schmeckt. Sie löst sich in Alkohol und in Aether, und wird aus dem ersteren durch Wasser wieder abgeschieden. Sie verbrennt mit einer grünlichen Flamme. Ihr specif. Gewicht ist bei + 10° = 0,994. Das specif. Gewicht des Gases davon konnte nicht bestimmt werden, weil sich dieser Körper beim Erhitzen etwas zersetzt, was zuweilen mit Explosion stattfindet. Bei der Analyse wurde das salpetersaure Amyloxyd zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	45,7	45,6	45,1
H^{11}	8,7	8,7	8,3
N	11,3	11,2	10,5
O^{6}	34,3	34,5	36,1,

welche Resultate der Formel $C^{10}H^{11}O\ddot{N}$ entsprechen.

O. Henry [1]) hat einige Amylverbindungen dargestellt.

Amylbisulfuret.

Amylbisulfuret wird durch Destillation gleicher Volumen der concentrirten Lösungen von krystallisirtem schwefelsauren Amyloxyd-Kali und Kaliumbi-

1) Journ. de Pharm. XIV, 247.

sulfuret erhalten. Es geht dabei Wasser und eine gelbliche, ölähnliche Flüssigkeit über, welche leichter als Wasser ist und einen durchdringenden Geruch besitzt. Bei der Rectification geht zuerst Schwefelamyl bei + 210° — 240° über, und darauf folgt zwischen + 240° und 260° das Amylbisulfuret, dessen specif. Gewicht = 0,918 bei 18 — 20° ist, und dessen Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{11}S^2$ entspricht.

Amylrhodanür (Schwefelcyanamyl) bildet sich, wenn man concentrirte Lösungen von krystallisirtem schwefelsauren Amyloxyd-Kali und von Rhodankalium zu gleichen Volumen destillirt. Dabei gehen Wasser und eine ölartige Flüssigkeit über, welche letztere eine gelbe Farbe hat, leichter als Wasser ist und einen durchdringenden Lauchgeruch hat. Wird das Product einige Male über geschmolzenes Chlorcalcium rectificirt, so erhält man eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, deren Siedepunkt, welcher anfangs + 170° ist, allmälig auf + 260° steigt. Was zwischen + 195 und + 210° übergeht, beträgt den grössten Theil, und besteht nach den damit angestellten Analysen auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff aus $C^{10}H^{11}C^2NS^2$. Das zwischen + 210° und 240° erhaltene Destillations-Product zeigte bei + 20° ein specif. Gewicht von 0,905.

Amylrhodanür.

Franckland und Kolbe[1]) haben Amylcyanür dargestellt, indem sie schwefelsaures Amyloxyd-Kali mit Cyankalium der Destillation unterwarfen. Nachdem das Destillat einige Male mit Wasser geschüttelt worden ist, wird es über Chlorcalcium rectificirt. Es ist dann ein dünnflüssiges Liquidum von 0,8061 specif.

Amylcyanür.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 302.

Gewicht bei + 20°. Das Amylcyanür hat einen eigenthümlichen, etwas unangenehmen Geruch, und es löst sich etwas in Wasser auf. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst. Es kocht bei + 146°. Das specif. Gewicht des Gases wurde = 3,333 gefunden, was mit dem berechneten = 3,351 mehr übereinstimmt. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	74,37	74,34
H^{11}	11,67	11,34
N	—	14,32,

welche Resultate mit der Formel AmyCy übereinstimmen.

Aldehyd. Metamorphosen-Producte davon.

Weidenbusch [1]) hat gewisse von den Producten studirt, die durch Einwirkung von Alkalien und Säuren auf Aldehyd gebildet werden. Aus Liebig's Untersuchungen ist es bekannt, dass sich bei der Einwirkung von *Kali* auf Aldehyd die Flüssigkeit gelb färbt und ein Harz abscheidet, während sie einen erstickenden Geruch annimmt. Weidenbusch hat vergebens versucht, dieses Harz rein darzustellen. Der Geruch rührt von einem flüchtigen Oel her, welches isolirt werden kann, welches sich aber in der Luft so rasch verändert und in ein gelbes, dickflüssiges und Zimmet ähnlich riechendes, aber von dem eigentlichen Aldehydharz verschiedenes Harz übergeht, welches sich in Alkohol, Aether und etwas auch in Wasser auflöst, und von dem das primitive Aldehydharz nicht befreit werden kann. Das Aldehydharz ist nach anhaltendem Kochen mit Wasser, wodurch es von dem flüchtigen Oele befreit wird, ein oran-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 152.

gegelbes Pulver, welches durch Trocknen bei + 100°
heller wird, und welches von Alkohol und Aether,
so wie auch von Wasser, aber nicht von Alkalien
aufgelöst wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es
theilweise auf, und was sich aufgelöst hat, wird durch
Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Leitet man
Chlor in die Lösung desselben in Alkohol, so verliert
es seine Farbe, und Wasser schlägt dann ein weisses,
aber kein Chlor enthaltendes Pulver daraus nieder.
Ein soweit, wie möglich gereinigtes Harz zeigt sich
auf folgende Weise zusammengesetzt:

C	76,40
H	7,97
O	21,63.

Ausser dem Aldehydharz werden bei der Einwirkung von Kali auf Aldehyd gleichzeitig auch Essigsäure, Ameisensäure und wahrscheinlich auch Aldehydsäure (= acetylige Säure) gebildet.

Setzt man eine noch so geringe Quantität von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu einem mit seinem halben Volum Wasser verdünnten Aldehyd, so scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle von Metaaldehyd ab, während die darüber stehende Flüssigkeit ihren Aldehyd-Geruch verliert, so wie auch die Eigenschaft, mit Wasser vermischt werden zu können. Wird die über den Krystallen stehende Flüssigkeit abgegossen, und schüttelt man sie mit Wasser, um nach eingemengten Aldehyd daraus wegzunehmen, so erhält man durch Rectification derselben über Chlorcalcium, wenn man das zuerst Uebergehende als noch Aldehyd-haltig abnimmt, am Ende der Operation ein reines Product, welches zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^4	54,15	54,35	54,55
H^4	9,13	9,11	9,09
O^2	36,72	36,54	36,36

Das specif. Gewicht des Gases von diesem Körper wurde = 4,583 gefunden. Diesemnach scheint es, als wäre er identisch mit dem von Fehling [1]) entdeckten Körper. Inzwischen unterscheidet er sich doch durch gewisse Verhältnisse davon. Er ist farblos, dünnflüssig, riecht aromatisch und schmeckt brennend. Löst sich in Alkohol und Aether, sowie auch etwas in Wasser. Kocht bei + 125° und destillirt unverändert über. Sowohl für sich als auch unter Mitwirkung von Wasser verwandelt er sich leicht in eine Säure, wobei zuweilen Krystalle gebildet werden. Durch Kali verändert er sich nicht. Erwärmt man ihn mit ein wenig Schwefelsäure oder Salpetersäure, so verwandelt er sich von Neuem in Aldehyd, woraus also zu folgen scheint, dass der Einfluss, welchen Säuren sowohl bei der Bildung als auch bei der Wiederbildung ausüben, nur ein katalytischer zu seyn scheint. — Die Säure, worin er sich beim Zutritt der Luft verwandelt, ist nicht genauer studirt worden. Aber sie bildet mit Baryt ein leicht lösliches, krystallisirendes Salz, reducirt Silbersalze, und gibt mit Quecksilberoxydul- und Oxydsalzen weisse Niederschläge, von denen der erstere beim Erhitzen reducirt wird.

Leitet man *Schwefelwasserstoff* in mit Wasser verdünnten Aldehyd, so setzt sich in diesem, wenn er damit gesättigt worden ist, ein dickflüssiges, klares Oel zu Boden, welches, nachdem es in einem luft-

1) Berzelius' Jahresbericht XVIII, 564.

leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet worden ist (Chlorcalcium bringt damit eine Zersetzung hervor), einen angenehmen Geruch besitzt, sich wenig in Wasser löst, aber leicht in Alkohol und in Aether, und welches mit fetten und flüchtigen Oelen vermischt werden kann. Es kocht bei + 180°, aber der Siedepunkt steigt dann fortwährend, während sich das Oel braun färbt, und zuletzt bleibt eine braune schmierige Masse zurück, welche beim Erkalten zu einer Masse krystallisirt. Sein specif. Gewicht = 1,134. Versetzt man es mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sein ganzer Gehalt an Schwefel Schwefelsilber. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	36,37	36,14	36,54
H^{13}	6,67	6,70	6,59
S^{7}	56,43	56,74	56,35,

welche Resultate der Formel $C^{12}H^{13}S^{7} = 3C^{4}H^{4}S^{2} + HS$ entsprechen.

Acetyl-Mercaptan.

Setzt man einen Tropfen Schwefelsäure hinzu, oder leitet man Chlorwasserstoffsäuregas hinein, so verwandelt sich dieser Körper sogleich und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in eine Krystallmasse. Diese Krystalle lösen sich in mehr Schwefelsäure auf und werden durch Wasser daraus wieder niedergeschlagen. Versetzt man sie mit salpetersaurem Silberoxyd, so geht nicht sein ganzer Gehalt an Silber in Schwefelsilber über, sondern er bildet damit eine eigenthümliche Verbindung. Dieser Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{4}	39,44	39,64	40,00
H^{4}	7,10	6,87	6,67
S^{2}	53,05	53,40	53,33

welche Resultate mit der Formel $C^{12}H^{13}S^{7} - HS = C^{12}H^{12}S^{6} = 3C^{4}H^{4}S^{2}$ übereinstimmen, in Folge dessen er deutlich zu dem Aldehyd in demselben Verhältnisse steht, wie Mercaptan (Aethylsulfhydrat) zum Alkohol, und Weidenbusch schlägt daher den nicht passenden Namen *Acetyl-Mercaptan* vor. Er krystallisirt in blendenden, weissen, glänzenden Nadeln, welche einen unangenehmen Lauchgeruch besitzen, und welche bei + 45° anfangen, sich zu schneeflockenähnlichen Massen zu sublimiren. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird das Oel $C^{12}H^{13}O^{7}$ daraus wieder gebildet. Die Krystalle lösen sich in Alkohol und Aether, so wie auch etwas in Wasser, und sie verflüchtigen sich beim Erhitzen. Diese Schwefelverbindung wird auch gebildet, wenn man das vorhin erwähnte Oel $= C^{12}H^{18}S^{7}$ erwärmt, wenn man die Lösung des Oels in Wasser der Luft aussetzt, und wenn man das Oel über Schwefelsäure unter einer Glocke stehen lässt.

Leitet man Ammoniakgas in das Oel $C^{12}H^{18}S^{7}$ so bildet sich Thialdin, wie folgendes Schema darstellt:

$$C^{12}H^{18}S^{7} - 3HS + NH^{3} = C^{12}H^{10}S^{4}NH^{3},$$

und die Richtigkeit dieses Verhaltens hat Weidenbusch durch die Analyse des daraus gebildeten Thialdin-Chlorammonium bestätigt, welches Salz dadurch bereitet wird, dass man Chlorwasserstoffsäuregas in die durch Ammoniak umgesetzte Lösung des Oels in Aether einleitet.

Das Acetyl-Mercaptan verändert sich nicht durch Ammoniak und Kali. Von Salpetersäure wird es verändert. Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu seiner Lösung in Alkohol, so erhält man einen dicken weissen Niederschlag, welcher bald darauf seine Farbe

verändert, und welcher Schwefelsilber beim Erhitzen abscheidet, während in dem Alkohol eine Silberverbindung aufgelöst bleibt, die sich beim Erkalten in glänzenden Blättern daraus absetzt, und welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	13,49	13,52	13,84
H^{12}	2,45	2,77	2,31
S^6	18,46	18,53	18,46
Ag	44,77	44,59	44,63
$\ddot{N}$	20,80	20,86	20,76,

wonach sie Weidenbusch mit der Formel $3C^4H^4S^2 + 2Ag\ddot{N}$ repräsentirt. Im Lichte färbt sie sich dunkel, und beim Erhitzen entwickelt sie salpetrige Säure, während sie sich schwärzt. Beim Erhitzen mit Alkalien in einer Retorte giebt sie Acetyl-Mercaptan. Sie löst sich in siedendem absolutem Alkohol in um so grösserer Menge, je Wasser-haltiger derselbe ist.

Unterschied zwischen Aldehyden und Acetonen.

Indem Chancel[1] den Aldehyd für eine neutrale Verbindung erklärt, welche sich von der ihr entsprechenden Säure nur dadurch unterscheidet, dass sie 2 Atome Sauerstoff weniger, wie diese enthält, woraus wiederum folgt, dass ein Aldehyd durch eine einfache Aufnahme von Sauerstoff die Säure wieder bilden kann, giebt er den Begriff von Aceton dahin, dass ein solcher Körper, wenn $C^nH^nO^4$ die Formel für eine wasserhaltige Säure ist, nach der Formel $C^nH^nO^2 + C^n-^2H^n-^2$ zusammengesetzt betrachtet werden muss, und dass er also als eine Verbindung von dem Aldehyd einer gewissen Reihe und einer

1) Journ. de Pharm. XIII, 468.

vorhergehenden Reihe von Kohlenwasserstoffen anzusehen ist.

Als Beispiele hierüber mögen angeführt werden:

$C^4H^4 + O^4$	$C^4H^4 + 2O$	$C^6H^6H^2 = \begin{cases} C^4H^4 + O^2 \\ C^2H^2. \end{cases}$
Essigsäure	Essigsäure-Aldehyd	Aceton
$C^6H^6 + O^4$	$C^6H^6 + O^2$	$C^{10}H^{10} + O^2 = \begin{cases} C^6H^6 + O^2 \\ C^4H^4 \end{cases}$
Metaceton-säure	Metaceton-säure-Aldehyd	
$C^8H^8 + O^4$	$C^8H^8 + O^2$	$C^{14}H^{14} + O^2 = \begin{cases} C^8H^8 + O^2 \\ C^6H^6 \end{cases}$
Buttersäure	Buttersäure-Aldehyd	Butyron
$C^{10}H^{10} + O^4$	$C^{10}H^{10} + O^2$	$C^{18}H^{18} + O^2 = \begin{cases} C^{10}H^{10} + O^2 \\ C^8H^8 \end{cases}$
Valeriansäure	Valeriansäure-Aldehyd.	

Der Unterschied zwischen Aldehyden und Acetonen würde nach dieser Ansicht darin bestehen, dass die letzteren von mit Kohlenwasserstoffen gepaarten Aldehyden ausgemacht würden.

Aufbewahrung von Holz.

Nach Hutin und Boutigny[1]) besteht ein wirksames Conservationsmittel für Holz darin, dass man die Enden desselben in Kohlenwasserstoffe eintaucht, z. B. in das Oel, welches durch Destillation einer Schieferart erhalten wird. Das Oel wird dann angezündet, und nach dem Verlöschen der Flamme werden dis Enden des Holzes 1—2 Zoll tief in ein Gemenge von Pech, Theer und Gummilack eingetaucht, und die ganze Oberfläche des Holzes mit Theer überstrichen.

Producte der trocknen Destillation. Bernstein.

Bley und Diesel[2]) haben Versuche ausgeführt,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 381.

2) Archiv der Pharm. LV, 311.

um die grösste Menge von Bernsteinsäure aus Bernstein zu gewinnen. Sie vermischten 2 Unzen concentrirter Salzsäure und 2 Unzen Wasser, durchfeuchteten damit 32 Unzen Bernstein und erhitzten das Gemenge in einer Retorte. In dem Halse der Retorte bekamen sie ausser Bernsteinsäure einen gelben wachsartigen Körper, während Bernsteinöl überdestillirte, und ein kohleartiger Körper in der Retorte zurückblieb. Das Oel betrug 21 und die Bernsteinsäure 1½ Unze.

Der wachsartige Körper wurde von Bernsteinsäure auf die Weise gereinigt, dass sie ihn mit warmem Wasser behandelten, dann in warmem absolutem Alkohol auflösten, woraus er sich in glänzenden Blättern wieder absetzte. So gereinigt war er leichter als Wasser, weich, durchscheinend, geschmack- und geruchlos, schmolz bei + 85 — 86° und kochte bei + 300°. Er war in Wasser unlöslich, aber leicht auflöslich in Spiritus, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Er verbrannte mit sehr leuchtender Flamme, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C	86,068	86,178	85,872
H	13,647	13,735	14,128

welches Resultat mit dem nach der Formel CH berechneten übereinstimmt. Nach diesen und seinen übrigen Eigenschaften hat dieser Körper viele Aehnlichkeit mit dem Ozokerit herausgestellt, welcher von Malaguti untersucht worden ist.

Destillation des Bienenwachses.

In einer vorläufig mitgetheilten kurzen Abhandlung über die Destillations-Producte von Bienenwachs hat Poleck[1]) angegeben, dass der in Wasser lös-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 174.

liche Theil von dem, was übergeht, ein Gemisch von Essigsäure und Metacetonsäure ist, und dass der davon in Wasser unlösliche Theil ebenfalls ein Gemenge ist, vermuthlich von Palmitinsäure und Margarinsäure. Inzwischen sind die angeführten Säuren noch nicht so dargestellt worden, dass man ihnen ein grösseres Vertrauen schenken könnte. Die im Vorhergehenden, S. 365, angeführten Untersuchungen von Brodie veranlassen den Wunsch, hierüber genauere Bestimmungen zu erhalten.

Chinon. Städeler[1]) hat die Analyse des Chinons wiederholt, und er hat dabei die Angabe von Laurent[2]) bestätigt gefunden, dass die Formel für dasselbe nicht $C^{25}H^{8}O^{8}$, sondern $= C^{24}H^{8}O^{8}$ ist. Mit dieser Formel stimmen auch die Metamorphosen-Producte besser überein, welche Wöhler[3]) von diesem Körper studirt hat.

Oenanthol. Oenanthal. Tilley[4]) hat einige Resultate einer angefangenen Untersuchung über die Metamorphosen-Producte des Oenanthols (Oenanthal nach Berzelius) mitgetheilt. Das Oenanthol wird nach ihm am besten auf die Weise dargestellt, dass man das Oel mit Wasser destillirt, welches bei der Destillation des Ricinusöls übergeht, das mit dem Wasser Ueberdestillirte bis zu + 100° erwärmt und Kohlensäuregas dadurch leitet, um daraus Acrolein auszutreiben, worauf man es bis zu + 155° erhitzt, um das Oenanthol überzudestilliren, indem man aber nur ⅞ davon abdestillirt. Durch Chlorcalcium wird dann das überdestillirte Oenanthol von Wasser befreit. Die Zusammen-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 349.
2) Compt. rend. XXI, 1317.
3) Berzelius' Jahresb. XXV, 827.
4) Phil. Mag. XXXIII, 81.

setzung desselben = $C^{14}H^{14}O^{2}$ wurde durch eine damit ausgeführte Analyse bestätigt. Beim anhaltenden Kochen wird es zersetzt, indem es eine braune Farbe und eine saure Reaction annimmt, während der Siedepunkt allmälig höher steigt.

Nitracrol.

Wird das *Oenanthal mit Salpetersäure der Destillation* unterworfen, so wirken sie heftig auf einander ein, während Oenanthylsäure (Aboleinsäure nach Berzelius), Capronsäure und *Nitracrol* in die Vorlage überdestilliren. In der Retorte findet man nach beendigter Reaction ebenfalls Oenanthylsäure, Capronsäure und auch Oxalsäure.

Dieses *Nitracrol* ist derselbe Körper, welchen Redtenbacher[1]) bei der Behandlung von Choloidinsäure mit Salpetersäure entdeckte, und welcher bei der Behandlung mit siedendem Wasser unter Entwickelung von salpetriger Säure in Cholacrol übergeht, so wie er sich auch durch Kali in Nitrocholsäure und Cholacrol umsetzt.

Die Oenanthylsäure und Capronsäure wurden in ihren Salzen mit Baryt analysirt.

Lässt man Oenanthal auf schmelzendes kaustisches Kalihydrat fallen, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas oenanthylsaures Kali. Behandelt man es dagegen mit 5 — 6 Theilen Kalilauge, und erwärmt man das Gemische nach einiger Zeit in einem verschlossenen Gefässe bis zu + 120°, so kann man nach 24 Stunden oenanthylsaures Kali daraus mit Wasser ausziehen, während ein Oel ungelöst bleibt, welches Tilley *Oenanthylwasserstoff* nennt, und welches durch Destillation mit Wasser gereinigt werden kann, wiewohl es sich da-

Oenanthylwasserstoff.

1) Berzelius' Jahresb. XXVI, 848.

bei äusserst langsam verflüchtigt. Dieser Oenanthylwasserstoff ist farblos, flüssig, riecht nach Citronen, und kocht bei + 220°, wobei er sich aber etwas zersetzt, sich färbt und seinen Geruch verliert. Er löst sich etwas in Wasser auf, verbrennt mit klarer, wenig russender Flamme, und lässt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether vermischen. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	79,28	79,23	79,24
H^{14}	13,34	13,38	13,21
O	7,38	7,19	7,55.

In Folge seiner Reactionen vergleicht ihn Tilley mit Bittermandelöl (Benzoylwasserstoff), und er giebt ihm danach den wenig passenden Namen *Oenanthylwasserstoff*. Die Bildung desselben aus Oenanthol erklärt er auf folgende Weise:

$$3C^{14}H^{14}O^{2} = C^{14}H^{14}O^{4} + 2C^{14}H^{14}O.$$

Oenanthol. Oenanthylsäure Oenanthylwasserstoff

Behandelt man den Oenanthylwasserstoff mit Salpetersäure, so bildet sich Oenanthylsäure, ohne dass irgend ein anderes Product entsteht. Erhitzt man ihn mit Kali, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas oenanthylsaures Kali und ausserdem ein pechartiger Körper.

Das Oenanthyl absorbirt reichlich Ammoniak, und leitet man schwefligsaures Gas in die Lösung des Oenanthyl-Ammoniaks in Alkohol, so schlägt sich eine reichliche Menge von einem Krystallpulver nieder, besonders wenn die Lösung in Alkohol nicht concentrirt ist. Der Niederschlag, welcher *schwefligsaures Oenanthyl-Ammoniumoxyd* ist, besteht aus kleinen weissen Prismen. Von Alkohol und Wasser wird diese Verbindung etwas aufgelöst, aber sie zersetzt

sich beim Verdunsten, selbst in der Kälte. Wird die Lösung erhitzt, so geht, besonders wenn starke Säuren vorhanden sind, Oenanthol weg, und die Flüssigkeit enthält dann zweifach-schwefligsaures Ammoniumoxyd. Bei der Analyse auf den Gehalt an Schwefel und Stickstoff wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	—	43,1
H^{17}	—	8,7
O^{6}	—	24,7
N	6,8	7,1
S^{2}	16,8	16,4,

wonach Tilley die Zusammensetzung mit der Formel $C^{14}H^{13}O\ddot{S} + \dot{A}m\ddot{S}$ ausdrückt. Er vergleicht es mit dem schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak, welches von Redtenbacher [1]) entdeckt worden ist.

Neuer Kohlenwasserstoff.

Laurent und Chancel [2]) geben an, dass sie bei der Destillation von benzoësaurem Ammoniumoxyd über kaustischem Baryt in der Rothglühhitze ausser Benzin einen festen Kohlenwasserstoff erhalten haben, welcher angenehm riecht, und eben so zusammengesetzt ist, wie Naphtalin.

Pyroxanthin.

Bekanntlich erhielt Gregory [3]) schon vor einigen Jahren aus dem Holzgeist einen eigenthümlichen Körper, welchen er *Pyroxanthin* nannte, und von welchem er zeigte, dass er derselbe war, welchen Scanlan schon vorher unter dem Namen Eblanin beschrieben hatte. Schweizer [4]) hat nun diesen Körper aus dem Destillate dargestellt, welches er-

1) Berzelius' Jahresb. XXVII.
2) L'Institut, p. 95.
3) Berzelius' Jahresbericht XVIII, 619.
4) Journ. für pract. Chem. XLIV, 129.

halten wird, wenn man den Rückstand von Holzgeist der Destillation unterwirft, nachdem schon alle flüchtigeren Bestandtheile davon abdestillirt worden sind. Wird das dann erhaltene Destillat mit Kali versetzt, so erhält man zuerst einen orangefarbigen Niederschlag und darauf eine rothgelbe, harzartige Masse. Der erstere Niederschlag wird für sich aufgesammelt und mehrere Male nach einander mit ein wenig warmem Spiritus behandelt, welcher daraus zuerst ein Harz mit dunkler Färbung auszieht, und welcher sich darauf nur gelb färbt. Der Rückstand löst sich nun in siedendem Alkohol auf, und aus der Lösung schiesst beim Erkalten das Pyroxanthin in Krystallen an, welche darauf durch Umkrystallisirungen gereinigt werden.

Inzwischen da eine Lösung von Pyroxanthin eine dunkel gelbe Farbe hat, aber die Lösung, aus welcher es dargestellt wird, farblos ist, und da ausserdem das Pyroxanthin sich nicht augenblicklich nach dem Zusatz von Kali abscheidet, so gerieth Schweizer auf die Vermuthung, dass sich dabei das Pyroxanthin erst durch die Einwirkung des Kali's auf einen in dem Holzgeist enthaltenen eigenthümlichen Körper bilde. Diesen Körper hat nun Schweizer dadurch isolirt, dass er das vorhin erwähnte Destillat mit Aether schüttelte, von der erhaltenen Lösung den Aether abdestilirte und den Rückstand mit Wasser vermischte, wobei er sich als ein braungelb gefärbtes Oel abschied, welches nach dem Waschen mit Wasser und neuer Destillation ein schwach gelb gefärbtes Destillat und einen dunklen Rückstand gab. Das so erhaltene Destillat ist schwerer als Wasser, riecht unangenehm nach Fischen und schmeckt reizend. Es löst sich schwierig, aber vollständig in Wasser, besonders in heissem Wasser, und es scheidet sich daraus beim

Erkalten zum Theil wieder ab. Von Alkohol, Holzgeist und Aether wird es leicht aufgelöst. Es kann nicht destillirt werden, ohne dass sich nicht ein bedeutender Theil davon zersetzt. Bei der Aufbewahrung, besonders beim Zutritt des Lichts, färbt es sich gelb. Bei — 28° verwandelt es sich grösstentheils in eine weisse fettartige Masse. Setzt man Kali, Baryt oder Kalk zu seiner Lösung in Alkohol, so bildet sich daraus Pyroxanthin, und dasselbe findet auch mit kohlensauren Alkalien in dar Wärme statt. Ammoniak veranlasst ebenfalls die Verwandlung desselben in Pyroxanthin, besonders in der Wärme.

Gleichzeitig mit dem Pyroxanthin bildet sich bei der Einwirkung des Kali's auf das angeführte Oel ein Harz, welches von Pyroxanthin dadurch frei erhalten werden kann, dass man den Pyroxanthinhaltigen Niederschlag mehrere Male nach einander mit 75procentigem Spiritus behandelt, den Spiritus wieder abdunstet, und dieselbe Behandlung mit Spiritus und Abdunstung der erhaltenen Lösung noch mehrere Male wiederholt. Nach dem Reinigen ist dieses Harz rothbraun, leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, aber löslich in Spiritus und Aether, so wie auch, wiewohl schwierig in Kali, besonders in kaltem. Die Lösung in Spiritus wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, wenn nachher noch Ammoniak hinzugefügt wird.

Destillation des Harzes.

Louyet [1]) hat eine kurze Nachricht über die Destillation von gewöhnlichem Harz mitgetheilt, insbesondere in Betreff der technischen Anwendung des dabei erhaltenen Destillats zur Beleuchtung. Er giebt ferner an, dass das erhaltene Destillat nach einer

1) Compt. rend. XXVI, 183.

Rectification über Kalk anstatt Terpenthinöl zum Malen angewandt werden könne.

Jodoform mit Cyan.

Saint-Evre [1]) hat gefunden, dass eine Lösung von Jodoform in Alkohol, wenn man Cyangas bis zur völligen Sättigung hineinleitet, sich erwärmt und eine immer dunklere violette Farbe bekommt. Beim Erkalten setzen sich dann goldgelbe Prismen daraus ab, welche sich Weinblättern ähnlich zusammen gruppiren. Behandelt man diese Krystalle mit Spiritus, so kann man sie dadurch in 2 Körper zersetzen, welche beide vielen Metallglanz haben. Der eine Körper, dessen Zusammensetzung mit der Formel C^2HJ^2Cy übereinstimmt, ist violett, während der andere, welcher weniger Jod enthält, grünlich goldgelb ist.

Durch Behandlung dieser beiden Körper mit rauchender Salpetersäure oder durch Behandlung ihrer Lösungen in Alkohol mit Ammoniak oder Hydrothion-Ammoniak, wurden eigenthümliche Verbindungen erhalten, welche noch nicht genauer studirt worden sind.

Wirkung von Phosphorsuperchlorid auf organische Stoffe. Auf Bittermandelöl.

Cahours [2]) hat jetzt den Anfang seiner speciellen Untersuchungen mitgetheilt, welche die Erforschung der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf organische Körper betreffen, und worüber ich schon im vorigen Jahresberichte, S. 478, Nachricht gegeben habe.

Wird *Bittermandelöl* mit Phosphorsuperchlorid behandelt, so geht bei der Destillation ein Liquidum über, welches bei der Rectification zum Theil zwischen + 108 und 112° übergeht, während ein anderer Theil erst bei + 206° überdestillirt. Der flüchtigere Theil ist Phosphor-Acichlorid = $2\dddot{P} + 3PCl^5$,

1) Compt. rend. XXVII, 533.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 327.

welches von Wurtz[1]) zuerst entdeckt worden ist. Der bei + 208° siedende Theil wird dadurch gereinigt, dass man ihn mit Wasser behandelt, darauf mit concentrirter Kalilauge, worauf man ihn mit Wasser auswäscht, von Neuem destillirt, und mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert. Das so gereinigte Liquidum ist farblos, hat einen starken Geruch, besonders in der Wärme, und das Gas davon wirkt sehr reizend. Es kocht bei + 206°, hat ein specif. Gewicht von 1,245 bei + 16°, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Durch Kali wird es selbst nicht in der Wärme verändert. Diese Verbindung nennt Cahours *Chlorobenzol*, und er fand sie bei der Analyse zusammengesetzt aus:

Chlorobenzol.

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	52,36	52,21	52,41	52,26
H^{6}	3,76	3,81	3,61	3,72
Cl^{2}	43,80	43,92	—	44,02

welche Resultate der Formel $C^{14}H^{6}Cl^{2}$ entsprechen, die sich von der Zusammensetzung des Bittermandelöls nur dadurch unterscheidet, dass in diesem der Sauerstoff durch Chlor ersetzt worden ist. Das specifische Gewicht des Gases wurde = 5,649 gefunden; und nimmt man an, dass die Formel 4 Volumen ausdrückt, so ist dieses specif. Gewicht nach der Rechnung = 5,595. Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids kann also auf folgende Weise erklärt werden:

$$5PCl^{5} + 5C^{14}H^{6}O^{2} = (2\ddot{P} + 3PCl^{5}) + 5C^{14}H^{6}Cl^{2}.$$

Behandelt man das *Chlorobenzol mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat* in Alkohol, so erhält man Chlor-

1) S. den vorigen Jahresbericht, S. 39.

kalium und einen weissen Körper, der sich wenig in kaltem aber ziemlich in siedendem Alkohol auflöst, und welcher sich beim Erkalten daraus in glänzenden Schuppen wieder absetzt. Bei + 64° schmilzt er, und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Er kocht in höherer Temperatur, zersetzt sich aber dabei partiell. Salpetersäure zersetzt ihn und bildet dabei Schwefelsäure und eine andere Verbindung, die in gelben Blättern krystallisirt, und welche sich in Alkalien auflöst. Diese Verbindung, welche in Folge ihrer Zusammensetzung *Sulfobenzol* genannt worden ist, unterscheidet sich von dem Bittermandelöl nur dadurch, dass sie Schwefel anstatt des Sauerstoffs enthält, indem sie nach der Formel $C^{14}H^6S^2$ zusammengesetzt ist, da sie bei der Analyse folgende Resultate gab:

Sulfobenzol.

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	68,58	68,65	69,05	68,89
H^6	4,99	4,92	5,01	4,92
S^2	26,00	—	—	26,19

Auf Benzoesäure.

Wird trockne *Benzoësäure* in der Wärme mit Phosphorsuperchlorid behandelt, so entwickelt sich Chlorwasserstoffgas, während ein Product überdestillirt, welches ausser Phosphorsuperchlorid auch Phosphoracichlorid und Chlorbenzoyl (Benzoe-Biacichlorid) enthält. Bei der Rectification gehen zuerst die beiden ersteren Körper über, und der letztere destillirt erst bei + 195—200°. Das Chlorbenzoyl wird durch Behandeln mit wenig Wasser gereinigt. Es kocht bei + 196°, und sein Gas hat 1,250 specif. Gewicht bei + 15°. Die Zusammensetzung desselben = $2C^{14}H^5O^3 + C^{14}H^5Cl^3$ ($C^{14}H^5ClO^2$ nach Cahours) ist durch mehrere Analysen bestätigt worden. Das specif. Gewicht seines Gases wurde = 4,987 gefunden. Wird

es der feuchten Luft ausgesetzt, so bildet sich Chlorwasserstoff und Benzoesäure, welche letztere analysirt worden ist. Behandelt man das Chlorbenzoyl mit Alkohol, so bekommt man nach einem Zusatz von Wasser ein Oel abgeschieden, welches sich nach gehöriger Reinigung als benzoesaures Aethyloxyd herausstellte. Mit Ammoniak bildet es Salmiak und Benzamid, und mit Anilin giebt es mit Entwickelung von Wärme Benzanilamid. Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids wird auf folgende Weise erklärt:

$$15(PCl^5 + C^{14}H^5O^3\dot{H}) =$$
$$15HCl + 3(2\ddot{\ddot{P}} + 3PCl^5) + 5(2C^{14}H^5O^3 + C^{14}H^5Cl^3$$

Gegen benzoesaures Kali verhält sich das Phosphorsuperchlorid eben so, wie gegen freie Benzoesäure, es bildet sich dabei nur Chlorkalium, anstatt Chlorwasserstoff. Auf benzoësaures Aethyloxyd übt Phosphorsuperchlorid keine Wirkung aus.

Auf Benzoësalpetersäure.

Behandelt man dagegen Benzoe-Salpetersäure (Nitrobenzoesäure) mit Phosphorsuperchlorid in der Wärme, so erhält man durch Rectification des zuerst überdestillirten Products nach Abnahme des flüchtigeren Theils davon einen Körper, welcher, wenn man ihn mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium behandelt und wieder rectificirt hat, bei + 265—268° kocht, eine gelbe Farbe hat, und schwerer als Wasser ist. Er ist unlöslich in Wasser, verändert sich aber allmälig in feuchter Luft, und bildet dabei Chlorwasserstoffsäure und Benzoesalpetersäure. Durch concentrirte Kalilauge wird er in der Wärme verändert, indem sich dabei Chlorkalium und benzoesalpetersaures Kali bilden. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	44,91	44,78	45,48	45,25
H^{4}	2,46	2,27	2,29	2,15
Cl	18,40	—	—	19,08
N	7,39	—	—	7,63
O^{6}	—	—	—	25,89,

wonach Cahours ihn mit der Formel $C^{14}H^{4}ClNO^{6}$ $= C^{14}H^{4}\dddot{N}ClO^{2}$ repräsentirt, mit der Bemerkung, dass er nichts anderes sey als Chlorbenzoyl, worin 1 Atom H gegen $\dddot{N}$ ausgewechselt worden ist. Meiner Ansicht nach muss er jedoch mit der Formel $C^{14}H^{4}O^{2}\ddot{N} + C^{14}H^{4}Cl^{2}\ddot{N}$ repräsentirt werden.

Durch Ammoniakgas wird die in Rede stehende Verbindung angegriffen, und es bildet damit eine feste Masse, welche durch siedendes Wasser zersetzt wird, indem dann beim Erkalten eine Menge von gelben Nadeln daraus anschiessen, welche nach Cahours von dem von Fjeld[1]) entdeckten Nitrobenzamid ausgemacht werden.

Auf Zimmetöl. *Zimmetöl* wird heftig von Phosphorsuperchlorid angegriffen, es entwickelt sich Chlorwasserstoff, während eine zähe Masse hervorgebracht wird. Bei der Destillation geht nur wenig über, die Masse quillt nur auf und giebt eine poröse Kohle. Uebrigens ist dieses Verhalten nicht weiter studirt worden.

Auf Zimmetsäure. Behandelt man dagegen Zimmetsäure mit Phosphorsuperchlorid in der Wärme, so findet eine ähnliche Reaction statt, wie mit der Benzoesäure; es entwickelt sich viel Chlorwasserstoff, während der grösste Theil überdestillirt. Das Destillat enthält Phosphoracichlorid und eine viel schwieriger destillirbare Flüssigkeit, welche gehörig gereinigt bei +

1) S. den vorigen Jahresbericht, S. 317.

260° — 262° kocht, ein specifisches Gewicht von 1,207° bei 16° hat, und welche in feuchter Luft unter Entwickelung von Chlorwasserstoff Zimmetsäure bildet. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{18}	64,60	64,51	64,67	64,90
H^7	4,05	3,93	4,03	4,20
Cl	21,60	21,20	—	21,28
O^2	—	—	—	9,62,

so dass sie mit der Formel $C^{18}H^7ClO^2$ ausgedrückt werden kann. Sie ist von Cahours *Chlorcinnamyl* genannt worden, weil sie dem Chlorbenzoyl analog ist und sich nur durch 1 Aequivalent Cl von dem Zimmetöl unterscheidet. Nach anderen Ansichten würde sie *Cinnamyl-biacichlorid* heissen und mit der Formel $2C^{18}H^7O^3 + C^{18}H^7Cl^3$ ausgedrückt werden.

Chlorcinnamyl, Cinnamyl-biacichlorid.

Behandelt man das Chlorcinnamyl mit Alkohol, so scheidet sich nachher auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches nach der damit ausgeführten Analyse zimmetsaures Aethyloxyd ist. Mit Ammoniakgas bildet es Salmiak und einen weissen festen Körper, der sich in siedendem Wasser auflöst und sich beim Erkalten daraus wieder in Schuppen absetzt, deren Zusammensetzung dem Benzamid entspricht.

Kommt Chlorcinnamyl mit Anilin in Berührung, so erhitzen sie sich und man erhält eine feste Masse, welche sich nach dem Waschen mit Wasser und Alkali sehr leicht in warmem Alkohol auflöst, und aus diesem beim Erkalten in feinen Nadeln wieder anschiesst. Dieser Körper schmilzt beim Erhitzen und er kann dann destillirt werden. Er wird selbst in der Wärme wenig von Kalilauge angegriffen, aber bei der Destillation mit Kalihydrat bildet er Zimmet-

säure und Anilin. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{30}	80,39	80,52	80,66
H^{13}	6,06	6,20	5,83
N	6,41	—	6,35
O^2	—	—	7,16,

nach welchen Resultaten er Cinnanilinamid ist = $C^{12}H^4NH^2 + C^{18}H^7O^2$.

Cinnanilinamid.

Wird Chlorcinnamyl mehrere Male nach einander mit Cyankalium oder mit Cyanquecksilber destillirt, so verändert es sich, und man erhält eine Flüssigkeit welche in der Luft bald eine dunklere Farbe bekommt, und welche schwierig vollkommen frei von Chlor erhalten wird. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	72,23	76,35
H^7	4,39	4,45
N	7,44	9,01
O^2	—	10,19,

welche Resultate nach **Cahours** die Existenz von einem *Cyancinnamyl* ausweisen sollen.

Cyancinnamyl.

Auf Römisches Kümmelöl.

Das *römische Kümmelöl* giebt bei der Destillation mit Phosphorsuperchlorid sowohl Phosphoracichlorid als auch ein anderes Product, welches nach der Reinigung bei + 255 — 260° kocht. Es ist farblos und zähflüssig, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Es verändert sich nicht durch Kalilauge; behandelt man es aber mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat in Alkohol, so erhält man Chlorkalium und eine andere, übelriechende, zähflüssige Flüssigkeit. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{20}	60,15	59,87	60,00	59,16
H^{12}	6,19	6,02	6,11	5,92
Cl^{2}	33,96	34,40	—	34,92,

welche Resultate mit der Formel $C^{20}H^{12}Cl^{2}$ übereinstimmen, weshalb sie von Cahours *Chlorcuminol* genannt wird, weil sie sich von dem ursprünglichen Oel nur dadurch unterscheidet, dass der Sauerstoff darin durch gleich viele Aequivalente Chlor ersetzt worden ist.

Chlorocuminol.

Behandelt man *Cuminsäure* mit Phosphorsuperchlorid bei + 50 — 60°, so wirken sie auf einander ein, und beim Erhitzen geht unter Entwickelung von Chlorwasserstoff eine Flüssigkeit über, welche Phosphoracichlorid und eiue andere Verbindung enthält, die von Cahours *Chlorocumyl* genannt worden ist.

Auf Cuminsäure.

Chlorocumyl.

Das Chlorocumyl wird auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden analogen Körper gereinigt. Es ist dann eine farblose, dünnflüssige Flüssigkeit von 1,070 specif. Gewicht bei + 15°. Es kocht bei + 256°—258°. In feuchter Luft oder beim Kochen mit kaustischem Kali wird es zersetzt in Chlorwasserstoff und in Cuminsäure. Beim Behandeln mit absolutem Alkohol erwärmt es sich und Wasser scheidet darauf ein Oel aus der Flüssigkeit ab, welches leichter als Wasser ist, und welches Cuminsäure-Aether ist. Das Chlorocumyl wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{20}	65,77	65,85	65,63	65,79
H^{11}	6,35	6,18	5,98	6,03
Cl	19,70	19,72	—	19,41
O^{2}	—	—	—	8,77,

welche Resultate der Formel $C^{20}H^{11}ClO^{2}$ entsprechen.

Mit Ammoniakgas bildet das Chlorocumyl Salmiak

und Cuminamid. Durch Erhitzen mit Anilin erhält man ein Product, welches nach dem Waschen mit etwas alkalischem Wasser und einigen Umkrystallisirungen mit Alkohol, worin es sich jedoch schwer auflöst, lange Nadeln bildet, welche Cumanilamid sind, und welche zusammengesetzt gefunden wurden aus:

Cumanilamid.

	Gefunden		Berechnet
C^{32}	80,32	80,34	80,28
H^{17}	7,14	7,01	7,11
N	6,08	—	5,92
O^2	—	—	6,69,

welche Resultate der Formel $C^{12}H^4NH^2 + C^{20}H^{11}O^2$ entsprechen.

Auf Benzilsäure.

Behandelt man *Benzilsäure* in der Wärme mit Phosphorsuperchlorid, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und Phosphoracichlorid, während ein anderer Körper überdestillirt. Wird dieser durch Waschen mit Wasser gereinigt, dann mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, so ist er eine farblose stark riechende Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist und bei + 270° kocht. In feuchter Luft, so wie in Berührung mit concentrirter Kalilauge verwandelt er sich in Salzsäure und in Benzilsäure. Mit Ammoniak und mit Anilin giebt er krystallisirbare Producte, welche zwar nicht genauer untersucht worden sind, für deren Zusammensetzung man jedoch einen Schluss wird ziehen können. Cahours fand diesen Körper zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	68,36	68,41	68,18
H^{11}	4,38	4,58	4,46
Cl	14,00	—	14,35
O^4	—	—	13,01,

Chlorbenzil.

er nennt ihn *Chlorbenzil*, und stellt dafür die For-

mel $O^{28}H^{11}ClO^{4}$ auf. Von wasserfreier Benzilsäure [1]) unterscheidet er sich nur dadurch, dass darin 1 Aequivalent Chlor gegen 1 Atom Sauerstoff ausgewechselt worden ist.

Beim Behandeln von *Benzoin* mit Phosphorsuperchlorid bilden sich Phosphoracichlorid und andere Producte; aber die wechselseitige Reaction scheint sehr verwickelt zu seyn, weshalb sie auch nicht genauer verfolgt worden ist.

Auf Anissäure.

Behandelt man *Anissäure* mit Phosphorsuperchlorid, so entstehen Chlorwasserstoff, Phosphoracichlorid und eine weniger flüchtige Flüssigkeit, welche Cahours *Chloranisyl* nennt. Nach der Reinigung ist dieses Chloranisyl farblos. Es hat einen starken Geruch und 1,261 specif. Gewicht bei + 15°. Es kocht bei + 262°. In feuchter Luft bildet es Chlorwasserstoffsäure und Anissäure. Mit Alkohol veranlasst es die Bildung von anissaurem Aethyloxyd, und mit Holzalkohol die einer analogen Verbindung. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Chloranisyl.

	Gefunden			Berechnet
C^{16}	56,13	56,09	55,94	56,33
H^{7}	4,26	4,28	4,35	4,10
Cl	20,95	21,01	—	20,78
O^{4}	—	—	—	18,79,

wonach Cahours dasselbe mit der Formel $C^{16}H^{7}ClO^{4}$ repräsentirt.

Mit Ammoniakgas bildet das Chloranisyl eine feste Masse, die sich in Alkohol auflöst und daraus in Prismen wieder anschiesst. Diese Verbindung ist *Anisamid*, und sie wird auch erhalten, wenn man den

Anisamid.

1) Berzelius' Jahresb. XX, 294.

specieller eingehen zu müssen. Inzwischen will ich es nicht unterlassen, auf zwei in dieser Beziehung vorzügliche Abhandlungen aufmerksam zu machen.

Asche der Rosskastanie.

Wolff[1]) hat nämlich die Rosskastanie (Aesculus Hippocastanum) in Rücksicht auf die Quantität von unorganischen Stoffen untersucht, welche in den verschiedenen Organen dieses Baums enthalten sind. Die Arbeit ist mit besonderen Einzelheiten ausgeführt worden. Wolff hat dabei sowohl den Gehalt an Vegetationswasser bestimmt, als auch den Gehalt an Asche in der jungen Rinde, dem Bast, dem jungen Holz, den Blattstielen, jungen Blättern, Blüthenstielen, Kelchtheilen, Staubfäden, Blumenblättern, unreifen Früchten, reifen Früchten, der Kernsubstanz, den grünen Fruchtschalen und den braunen Fruchtschalen. Ausserdem hat er besondere Rücksicht genommen auf die durch Wasser aus der Asche auflösbaren und nicht auflöslichen Bestandtheile der Asche. Arbeiten wie diese sind unläugbar wichtige statistische Beiträge für die Pflanzen-Physiologie.

Maulbeerbaum.

Herapath[2]) hat auf eine fast eben so vollständige Weise den Maulbeerbaum untersucht.

1) Journ. für pract. Chemie, XLIV, 385.
2) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 103.

Thierchemie.

Chemische Statik des Menschen.

Barral [1]) hat sich die Lösung des folgenden Problems aufgestellt: Wie viel geht in Gestalt von Excrementen, durch Ausdünstung und in anderen Formen von festen und flüssigen Nahrungsstoffen, welche ein Mensch täglich verzehrt, weg, wenn deren Quantität und Zusammensetzung bekannt ist? Sein Resultat stellt er in folgender Uebersicht zusammen:

	Procente			Procente
Feste und flüssige Nahrungsstoffe	— 74,4	=	Wasser durch Ausdünstung	— 34,8
Aufgenommener Sauerstoff	— 25,6		Ausgeathmete Kohlensäure	— 30,2
			Excremente	— 34,5
			Anderer Verlust	— 0,5
Verzehrte Summe	= 100.		Abgegebene Summe	= 100.

Das ausgedünstete Wasser beträgt im Allgemeinen etwas mehr als die Excremente im Gewicht. Bei einem älteren Mann betrug jedoch das erstere nur $\frac{1}{8}$ von dem letzteren.

Für die thierische Wärme stellt Barral als Resultat seiner Versuche die folgende Aequation auf:

1) Compt. rend. XXVII, 361.

Entwickelte Wärme = 100.	Wärme, mit dem Ausdünstungswasser fortgeführt	—	24,1
	„ mit der ausgeathmeten Luft fortgeführt	—	7,3
	„ von den Nahrungsstoffen genommen	—	2,2
	„ durch die Excremente weggeführt	—	1,8
	„ durch Radiation und Berührung verloren	—	64,6

Die ausführliche Untersuchung, auf welche sich diese Zahlen gründen, ist noch nicht mitgetheilt worden. Inzwischen kann man nur den lebhaften Wunsch ausdrücken, von den Specialitäten genauere Kenntniss zu erlangen, welche diesen Angaben zu Grunde liegen, indem es nicht anders seyn kann, als dass sie eine Menge von wichtigen Beobachtungen darbieten.

Einfluss des Kochsalzes bei der Ernährung.

Boussingault [1]) hat seine Untersuchungen fortgesetzt, um den Einfluss des Kochsalzes bei der Ernährung der Thiere zu erforschen. Als Resultate seiner 13 Monate lang fortgesetzten Versuche an Thieren giebt er an, dass bei der Stallfütterung mit Salz betrug:

Gewicht des Thiers beim Beginn der Versuche.	Gewicht des Thiers am Schluss der Versuche.	Vermehrung des Gewichts während der Zeit.	Verzehrtes Heu.	Lebendiges Gewicht von 1000 Kilogr. Heu erzeugt.
434 Kilogr.	950 Kilogr.	516 Kilogr.	7178 Kilogr.	7,19 Kilogr.

und wenn die Ernährung ohne Salz stattfand:

407 Kilogr.	855 Kilogr.	452 Kilogr.	6615 Kilogr.	6,73 Kilogr.

Der Unterschied im Gewicht, welchen die Salz-Fütterung hervorbringt, ist so geringe, dass er nicht die Kosten deckt, und das Salz scheint also keinen bemerkbaren Einfluss auf das Wachsthum der Thiere zu haben. Boussingault glaubt jedoch, dass das Salz einen wohlthätigen Einfluss auf das Wohlbefin-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXII, 116.

den der Thiere ausübe, weil die Thiere, welche Salz bekamen, ein lebhafteres Temperament und eine glänzendere und weichere Haut zeigten, als andere, indem diese träger waren und eine runzlichere und Haar-ärmere Haut hatten. Daher ist er der Ansicht, dass das Fleisch der ersteren einen höheren Marktpreis habe.

Reactions-Verhältnisse der thierischen Flüssigkeiten.

Andral[1]) hat einige Untersuchungen mit den Flüssigkeiten des menschlichen Körpers in der Absicht angestellt, um ihre Eigenschaft, im Allgemeinen sauer oder alkalisch zu reagiren, kennen zu lernen. Diese Eigenschaft kann zwar zuweilen fehlen, aber dieses ist dann durch zufällige Umstände veranlasst, z. B. durch reichliches Trinken von Wasser, starkes Schwitzen, Verzehren gewisser Nahrungsstoffe u.s.w. Aber im Allgemeinen gilt doch als Regel, dass eine gewisse Flüssigkeit in dieser Beziehung constant characterisirt wird.

Das Blutserum reagirt nach Andral immer alkalisch, selbst in Krankheiten. Im Uebrigen bezweifelt Andral nicht nur die Angaben, nach welchen das Blut stärker alkalisch reagiren soll, wenn es reich an Fibrin ist, oder schwächer alkalisch reagirt während eines diabetischen Zustandes, sondern er stellt auch die Angabe von Scherer in Frage, dass das Blut bei der Metroperitonites neutral reagiren soll. Vogel's Angabe, dass das Blut bei Personen, welche an gewissen Krankheiten verstorben sind, sauer reagiren soll, erklärt er als davon abhängig, dass die Versuche nach dem Tode gemacht worden sind, wo das Blut schon angefangen hatte sich zu zersetzen.

Der Schweiss besteht aus zwei verschiedenen Flüs-

---

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 116.

sigkeiten, nämlich 1) dem eigentlichen Schweiss, und 2) Schweissfett; der erstere reagirt stets sauer aber das letztere immer alkalisch. Daher kann der Schweiss welcher gewöhnlich sauer reagirt, auch mal eine alkalische Reaction zeigen, welche dann davon herrührt, dass zu viel Hautschmiere abgesondert worden ist. Die bei Herpes und Eczema von dem Blute in Blasen abgesonderte Flüssigkeit reagirt alkalisch, aber die Flüssigkeit, welche die sogenannten Sudamina bildet, ist immer sauer.

Die Secretionen der Schleimhaut, welche im normalen Zustande durchsichtig sind und keine Kügelchen enthalten, reagiren sauer, aber gewöhnlich wird mit ihnen eine trübe und an Kügelchen reiche Flüssigkeit abgesondert, und in diesem Falle reagiren sie in demselben Maasse stärker alkalisch, als die Eiterbildung reichlicher ist.

Die Flüssigkeit, welche sich auf der Schleimhaut im Munde absondert, reagirt immer, selbst bei einem krankhaften Zustande, sauer, aber am Tage alkalisch, was von dem Speichel herrührt, welcher sich dann einmischt, und welcher alkalisch reagirt.

Die Schleimhaut des Magens reagirt gewöhnlich sauer und zuweilen auch neutral, aber niemals alkalisch. Die saure Reaction findet auch statt, wenn der Magen nicht durch Nahrungsstoffe gereizt wird.

Die Schleimhaut des Duodenums und des oberen Theils vom Dünndarm reagirt häufig nach dem Tode sauer; aber dann ist sie mit Secretionen vom Pankreas oder der Leber verunreinigt. Die Reaction des Dickdarms ist immer stark alkalisch.

Thränen und Speichel reagiren immer alkalisch, selbst bei Krankheiten, und Andral stellt die An-

gaben durchaus in Frage, nach welchen der Speichel zuweilen in gewissen Krankheiten sauer reagiren soll.

Der Harn reagirt im gesunden Zustande und wenn er nicht zu lange Zeit in der Harnblase zurückgehalten worden ist, stets sauer. Nach dem Genuss alkalischer Salze oder nach einer längere Zeit fortgesetzten Diät kann er jedoch ausnahmsweise alkalisch reagiren. Während des Hungerns reagirt er auch sauer, aber als eine Merkwürdigkeit mag angeführt werden, dass er beim Wiedergenesen nach Krankheiten eine Zeitlang alkalisch reagirt, und dieses findet statt, wenn der Kranke wieder anfängt zu essen. — Der Harn reagirt auch während Krankheiten sauer, und Andral bestreitet die Angaben, dass er im Typhus eine alkalische Reaction habe.

Schwefelgehalt der Thierstoffe.

Fleitmann[1]) hat sowohl die totale Quantität von Schwefel bestimmt, welche in der Eihaut enthalten ist, als auch die Quantität, welche davon in Schwefelkalium übergeht, wenn man die Haut mit Kali behandelt, und welche der austretende Schwefelgehalt genannt werden mag. Ausserdem hat er den austretenden Schwefelgehalt in einigen anderen Thierstoffen bestimmt. Die dabei erhaltenen Mittelzahlen sind:

	Eihaut	Fibrin	Krystallin	Albumin aus Blut	Casein
Totaler Schwefelgehalt	4,155	—	—	—	—
Austretender Schwefelgehalt	2,506	0,514	0,355	0,993	0,07.

Ernährung der Hühner.

Sacc[2]) hat einige Untersuchungen über die Ernährung von Hühnern mit Gerste angestellt. Aus der tabellarischen Uebersicht der Resultate ersieht man, dass das Wachsthum des Hahns rascher und die Gewichtszunahme im Vergleich zu dem Futter grösser

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 380.
2) Compt. rend. XXVI, 124.

stattfindet, wenn der Hahn alt ist, als wenn er noch jung ist. Ausserdem ersieht man daraus, dass das Thier abmagert, sobald die verzehrte Nahrung nicht bis zu 5 Procent vom Gewichte des Thiers steigt, und dass also die Quantität der Nahrungsmittel darüber hinaus vergrössert werden muss, wenn das Thier an Gewicht zunehmen soll.

Respirations- und Perspirations-Versuche von Regnault und Reiset.

Regnault und Reiset [1]) haben gemeinschaftlich eine Untersuchung über den chemischen Theil des Respirations-Processes bei verschiedenen Thieren und unter ungleichen Umständen ausgeführt, und sie haben dadurch nicht allein mehrfache Fehler in unseren Kenntnissen, welche wir darüber gewonnen zu haben glaubten, dargelegt, sondern auch unsere Kenntnisse davon in solchen Richtungen, welche jetzt nicht zum Gegenstande besonderer Studien gemacht worden waren, bedeutend erweitert. Die ausführliche Beschreibung ihrer Untersuchungen ist jedoch in dem folgenden Jahre mitgetheilt worden, aber ich liefere hier doch schon den folgenden Auszug daraus.

Ihre Untersuchungs-Methode beschränkt sich jedoch nicht bloss auf das, was gewöhnlich unter Respiration verstanden wird, d. h. auf die Veränderung der Luft als Folge von den Verrichtungen der Lungen; sondern sie betrifft grösstentheils die in den letzteren Zeiten sogenannte Perspiration, d. h. den Einfluss, welcher durch die gemeinschaftlichen Verrichtungen der Lunge und der Haut ausgeübt wird. Die Versuche geschahen nämlich auf die Weise, dass ein Thier in eine Glocke eingesperrt wurde, und dass sie die Zusammensetzung der Luft darin untersuchten,

---

1) Daselbst, 4. 17. Ausführlicher in Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 299.

nachdem das Thier darin längere Zeit verweilt hatte. Das Thier wurde darunter theils mit verschiedenen Nahrungsmitteln versorgt, theils musste dasselbe Hunger leiden. Ausserdem wurden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Nachdem Regnault und Reiset zunächst eine Reihe von Präliminär-Versuchen angestellt hatten, um die Zweckmässigkeit und Genauigkeit ihrer Untersuchungsmethoden kennen zu lernen, welche dadurch zu erreichen steht, gingen sie zur quantitativen Aufklärung der Frage über, ob Stickstoff bei der Perspiration abgesondert werde, was sie dann durch 12 Versuche an verschiedenen Thieren bestätigten, wiewohl sie dabei immer fanden, dass die abgegebene Quantität von Stickstoff ausserordentlich gering war. Die Angabe von Edwards, nach welcher Vögel im Winter Stickstoff absorbiren sollten, konnten sie nicht bestätigt finden, aber dagegen geben sie Stickstoff im Frühjahr und im Sommer ab. Darauf stellten sie 3 Versuche mit Hühnern, Kaninchen und Hunden an, um die Perspirations-Verhältnisse in einer Sauerstoff reicheren Luft, wie die gewöhnliche atmosphärische Luft ist, zu erforschen; aber sie fanden dabei, dass die dann verbrauchte Sauerstoff-Quantität nicht grösser war, ungeachtet die Luft 58—66 Procent Sauerstoff enthielt, so wie auch, dass ebenfalls kein Stickstoff abgegeben wird. Inzwischen sind die meisten Versuche in einer Luft angestellt worden, welche die Zusammensetzung der gewöhnlichen atmosphärischen Luft hat. Die Versuche selbst, und deren Resultate ersieht man aus den folgenden Uebersichten.

Die Resultate der Versuche mit *Kaninchen* waren die folgenden:

Nummer der Versuche.	Abgegebener Stickstoff	Sauerstoff in der abgegebenen Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1.	Abgegebener Stickstoff gegen ein Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C̈, O und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von		Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde,		Dauer der Zeit der Versuche.		Temperaturen nach C⁰.	Gewicht des Thiers beim Beginn des Versuches,	Gewicht des Thiers beim Schluss des Versuches,	Veränderung des Gewichts von dem Thiere,
	in Grammen.	Verhältnisse:		Wasserstoffgas:	Kohlenwasserstoffgas:	von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Stunden.	Minuten.		in Grammen.	in Grammen.	in Grammen.
16	0,577	0,916	0,00490	—	2,00	2,720	0,987	42	45	21—22⁰	2755	—	—
17	0,723	0,918	0,00540	—	0,42	2,439	0,877	54	40	23⁰	2780	—	—
18	0,120	0,948	0,00083	0,56	Spur	3,302	0,797	43	40	—	4140	—	—
19	2,466	0,906	0,05030	0,34	0,30	—	—	—	—	8⁰,3—9⁰,6	3800	—	—
20	0,682	0,849	0,00810	—	—	3,124	0,856	27	—	18—19⁰	3648	3662	+ 14
21	0,439	0,672	0,00500	—	—	2,518	0,735	34	15	19⁰	3506	3360	— 146
22	0,372	0,950	0,00450	0,26	—	3,590	0,897	22	45	24⁰	4048	3949	— 99
23	0,686	0,707	0,00890	—	—	2,731	0,763	28	25	23⁰	3675	3480	— 195
24	0,281	0,997	0,00330	0,16	—	3,390	0,893	25	5	20⁰	3820	3772	— 48
25	0,145	0,931	0,00077	0,29	—	7,586	1,093	24	52	18⁰	6940	—	—
26	0,081	0,803	0,00100	—	—	3,540	—	23	—	22⁰	—	—	—

Die Versuche 16 und 17 geschahen mit demselben Thiere, so wie auch die 18 und 19, aber mit einem anderen Individuum. Die Versuche 20 und 21 wurden mit einem dritten Thiere angestellt. Zu den Versuchen 22, 23 und 24 wurde ein viertes Thier angewandt. Der Versuch 25 wurde mit 3 Stück einige Monate alten Jungen ausgeführt und der Versuch 26 mit einem mit Oel überstrichenen Thiere. Bei den Versuchen 16, 17, 18, 20, 22 und 25 wurden die Thiere während des Versuchs mit Nahrungsmitteln versorgt, und sie verzehrten dieselben, welche hauptsächlich in Möhren bestanden, sehr begierig. Aus dem zuletzt angeführten Versuche folgt als Mittelresultat, dass die abgegebene Quantität von Stickstoff nicht höher steigt als zu 0,0041 von dem verzehrten Sauerstoff; dass der Gehalt an Sauerstoff in der Kohlensäure 0,919 von dem verzehrten Sauerstoff beträgt, und dass folglich 8,1 Procent von dem Sauerstoff zur Bildung nicht gasförmiger Producte verwandt worden ist; dass sowohl die absolute Quantität von dem verzehrten Sauerstoff, als auch die, welche für jedes Kilogramm vom Gewicht des Thiers berechnet wird, sehr veränderlich ist. Bei den 21 und 23 hatte das Thier 30 Stunden lang gefastet und es musste auch während des Versuchs fasten. Bei dem Versuch 24 war das Thier eine Zeitlang mit Brod und Hafer gefüttert worden und wurde es damit auch unter der Glocke versorgt. Stellt man die Resultate der Versuche von 22 und 24 zusammen, so sollte man daraus den Schluss ziehen können, dass 99,7 Procent von dem verbrauchten Sauerstoff in der Kohlensäure enthalten sey, wenn das Thier mit Hafer gefüttert worden ist, welche Quantität aber bedeutend grösser ist, als wenn man es mit Möhren gefüttert

hat. Bei dem Versuch 19 erstickte das Thier in Folge einer Nachlässigkeit bei der Regulirung des Apparats. Der Versuch 20 geschah eigentlich in der Absicht um zu erforschen, was bei gehemmter Ausdünstung stattfindet; das Thier litt sehr während des Versuchs und starb auch 1 Stunde nach demselben.

Die Resultate der Versuche mit *Hunden* waren die folgenden:

Nummer der *Versuche.*	Abgegebener Stickstoff	Sauerstoff in der abgegebenen Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen ein Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, Ō und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von		Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde.		Dauer der Zeit der Versuche.		Temperaturen nach C°.	Gewicht des Thiers beim Beginn des Versuches,	Gewicht des Thiers beim Schluss des Versuches.	Veränderung des Gewichts von dem Thiere,
	in Grammen			Wasserstoffgas:	Kohlenwasserstoffgas:	von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Stunden.	Minuten.		in Grammen.	in Grammen.	in Grammen.
27	0,182	0,742	0,00100	—	—	7,440	1,164	24	30	22°	6393	—	—
28	0,624	0,750	0,00340	—	—	8,196	1,286	22	15	23⁹	6370	—	—
29	1,016	0,747	0,00690	—	—	6,893	1,095	21	15	25°	6290	—	—
30	0,530	0,740	0,00310	Spur	—	6,315	1,016	27	—	21°	6213	—	—
31	1,535	0,743	0,01740	—	—	8,570	1,393	10	15	15°	6256,5	6060	196
32	0,948	0,743	0,01370	0,08	0,16	5,252	1,106	13	10	21°	4802	4712	90,5
33	0,672	0,741	0,00770	—	—	8,340	1,481	10	30	20°	5625	—	—
34	0,076	0,752	0,00066	0,32	—	6,673	1,224	17	20	23°	5615	5284	331
35	0,0594	0,913	0,00038	3,82	—	8,848	1,384	17	40	23°	6390	—	—
36	0,688	0,943	0,00800	0,24	—	6,591	1,100	13	—	22°	6145	5865	280
37 [1])	0,689	0,724	0,00600	—	—	5,054	0,902	22	40	21°	5607	5577	30
38	0,000	0,694	0,00000	Spur	—	6,261	1,138	13	15	21°	5547	5485	62

1) Die Zahl, welche bei dem Versuch 37 in der Columne „Abgegebener Stickstoff" steht, drückt eine Absorption aus, anstatt einen Verlust.

Die Versuche 27, 28, 29 und 35 geschahen mit demselben Hunde. Zu jedem der Versuche 20, 31, 32 und 33 aber wurde ein verschiedener Hund angewandt. Dagegen wurde zu den Versuchen 34, 36, 37 und 38 ein und derselbe Hund angewandt.

Als mittleres Resultat aus den Versuchen 27, 28, 29, 30, 31, 32 und 34, welche sämmtlich mit solchen Hunden angestellt wurden, die längere Zeit mit Fleisch gefüttert worden waren, folgt, dass die abgegebene Quantität Stickstoff 0,0066 von der des verzehrten Sauerstoffs beträgt, dass aber dieser Stickstoff sehr veränderlich ist. Ausserdem folgt aus diesen Versuchen, dass 74,5 Proc. von dem verbrauchten Sauerstoff in der Kohlensäure enthalten sind, welche die Hunde während der Fleisch-Diät gebildet hatten, so dass also 25,5 Procent von diesem Sauerstoff zur Bildung nicht gasförmiger verwandt seyn müssen. Wie veränderlich die Quantität des Sauerstoffs ist, ersieht man aus der Tabelle.

Bei dem Versuch 35 hatte der Hund vorher eine reichliche Portion Brod und eine fette Suppe verzehrt, so dass er während des Versuchs ein Erbrechen bekam, worauf er jedoch das Ausgebrochene wieder verschluckte. Der Sauerstoff in der Kohlensäure beträgt bei dieser Diät mehr, nämlich 91,3 Procent. Aus diesen Versuchen scheint auch hervorzugehen, dass Wasserstoff während der Verdauung in Menge entwickelt werden muss, weil der gefundene grosse Gehalt an Wasserstoff während des Erbrechens aus dem Magen gekommen sein muss. Bei dem Versuch 36 war der Hund 8 Tage lang vorher mit vegetabilischen Stoffen gefüttert worden, so dass er nur eine unbedeutende Menge von Fleisch bekommen hatte. Auch hier ist der Gehalt an Kohlensäure sehr bedeu-

tend. Beim Beginn des Versuchs 37 hatte der Hund 38 Stunden lang vorher nichts gefressen, und da er also am Schluss des Versuchs seit 60 Stunden kein Futter bekommen hatte, so gab man ihn nun sogleich 50 Grammen und nach 12 Stunden noch mal 200 Grammen Schaaffett, und darauf wurde er zu dem Versuch angewandt, welcher unter 38 angeführt worden ist, während welchem er aber sehr leidend zu sein schien. Der Versuch 33 geschah mit einem mit Fleisch gefütterten Hunde, nachdem er mit Leim überzogen worden war; es scheint in der Tabelle jedoch nichts Bemerkenswerthes daraus zu folgen.

Um Kenntniss über die Perspiration bei solchen Thieren zu bekommen, welche im Winterschlaf liegen, verschaffte sich Regnault und Reiset 4 Murmelthiere von Sacc in Neuschatel, welche Letzterer mit diesen Thieren einige Wägungsversuche angestellt hatte. Aus diesen Versuchen hatten sich folgende Resultate ergeben:

Bezeichnung des Thiers	Gewicht des Thiers am 8 Januar, in Grammen:	Gewicht des Thiers am 21 Februar, in Grammen:	Gewichtsverlust während der ganzen Zeit, Grammen:	in Proc. von dem ursprünglichen Gewicht des Thiers:
A.	2226,1	2078,4	147,7	6,6
B.	1182,7	1017,8	164,9	13,9
C.	2837,2	2673,4	163,8	5,8
D.	3027,1	2860,0	167,1	5,7

woraus folgt, dass der procentige Gewichts-Verlust in demselben Verhältniss geringer ist, als das Thier ein grösseres Gewicht hat. Während der Zeit zeigte sich auch, dass die Thiere an gewissen Tagen an Gewicht zunahmen, und dass diese Gewichts-Vergrö-

sserung nur an den Tagen stattfand, wo sich die Murmelthiere im tiefsten Schlaf befanden. Inzwischen stieg diese Gewichtsvermehrung nicht höher als 1,15 Grammen im Laufe von 24 Stunden. Sie fand bei allen Thieren statt und dauerte nur kürzere Zeit, wenn die Thiere nicht in Folge des Bedürfnisses, Harn abzulassen, in ihrem Schlaf gestört wurden.

Die von Reiset und Regnault ausgeführten Perspirations-Versuche mit den *Murmelthieren* ergaben folgende Resultate:

Nummer der *Versuche.*	Abgegebener Stickstoff	Sauerstoff in der abgegebenen Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen ein Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, O und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von		Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde,		Dauer der Zeit der Versuche.		Temperatur nach C⁰.	Gewicht des Thiers beim Beginn des Versuches.	Gewicht des Thiers beim Schluss des Versuches.	Veränderung des Gewichts von dem Thiere,
	in Grammen.			Wasserstoffgas:	Kohlenwasserstoffgas:	von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Stunden.	Minuten.		in Grammen.	in Grammen.	in Grammen.
38b	0,132	0,588	0,0029	—	—	0,261	0,048	174	—	13⁰,6	5430	—	—
39	1,199	0,796	0,0141	—	0,10	3,744	1,198	22	35	12⁰	3115	—	—
40[1])	—0,228	0,399	0,0174	—	—	0,111	0,040	117	45	8⁰	2735	—	—
41	0,000	0,547	0,0000	—	—	0,233	0,085	77	—	10⁰	2734	—	—
42	0,404	0,686	0,0047	—	—	2,082	0,774	41	10	15⁰	2735	2636	— 99
43[1])	—0,762	0,655	0,0092	0,10	1,50	1,219	0,589	68	—	20⁰	2207	1927	—280

1) Bei diesen Versuchen d. h. 40 und 43 gab das Thier keinen Stickstoff ab, sondern es absorbirte umgekehrt davon.

Der Versuch 38^b geschah mit den beiden schlafenden Thieren C und D, aber da das Thier D während des Versuchs erwachte und im wachenden Zustande eine grössere Concurrenz von Sauerstoff bedurfte, als ihm die Vorkehrung zu dem Versuch gestattete, so erstickte es. Das Murmelthier C erlitt jedoch dadurch keinen Nachtheil. Der Versuch 39 geschah mit den beiden Murmelthieren A und B im wachenden Zustande. Die Versuche 40, 41, 42 und 43 wurden sämmtlich mit dem Murmelthiere C bei ungleichen Graden des wachenden Zustandes angestellt.

Bei dem Versuch 40 war das Thier im Schlaf, aber man bemerkte, dass es sich während der ganzen Versuchszeit schwach bewegte. Am Schluss des Versuchs zeigte das Thier eine Wärme von 12°. — Bei dem Versuch 41 befand sich das Thier weniger im Schlaf und man bemerkte von Zeit zu Zeit eine Athmungs-Bewegung, so wie auch ein stellweises Oeffnen der Augen. Im Anfange des Versuchs war die innere Temperatur des Thiers = 11°,2 und am Ende desselben = 22°,1, aber nach 5 Stunden hatte sich seine Temperatur bis zu + 29° erhöht, und dann zeigte sich das Thier vollkommen lebend. Das Murmelthier B, welches längere Zeit wachend gewesen war, hatte eine innere Temperatur von + 35°. — Bei dem Versuch 42 war das Thier völlig wachend. Das während des Versuchs in den Apparat eingeführte Futter wurde von ihm nicht verzehrt. — Bei dem Versuch 43 war das Thier anfangs wachend und es verzehrte das eingeführte Futter, aber während des Versuchs schlief es ein.

Aus diesen Versuchen erklärt sich die Zunahme im Gewicht, welche bei dem Thiere in seinem schlafenden Zustande zuweilen beobachtet worden ist.

Bei dem Versuch 40 wurden nämlich 13,088 Grammen Sauerstoff verzehrt, während die ausgeathmete Kohlensäure nur 7,174 Grammen wog. Da nun das Thier während des Versuchs weder feste noch flüssige Excremente abgab, so hätte sich sein Gewicht um 5,914 vergrössern müssen, insofern es nicht Wasser durch Ausdunstung verlor; dieses letztere konnte jedoch nicht bedeutend sein, weil die Temperatur des Thiers während des Versuchs nur 4° höher war, als die der dasselbe umgebenden Luft.

Von den Resultaten der Perspirations-Versuche mit Vögeln mögen hier zuerst die mit *Hühnern* angeführt werden. Sie sind folgende:

Nummer der *Versuche.*	Abgegebener Stickstoff	Sauerstoff in der abgegebenen Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen ein Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, O und N enthielt die Luft nach beendigtem Versuche in Procenten von		Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde.		Dauer der Zeit der Versuche.		Temperaturen nach C⁰.	Gewicht des Thiers beim Beginn des Versuches.	Gewicht des Thiers beim Schluss des Versuches.	Veränderung des Gewichts von dem Thiere,
	in Grammen.			Wasserstoffgas:	Kohlenwasserstoffgas:	von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Stunden.	Minuten.		in Grammen.	in Grammen.	in Grammen.
44	0,931	0,913	0,0109	—	—	1,354	1,058	63	5	19⁰	1280	—	
45	0,466	0,967	0,0039	—	0,35	1,353	1,057	87	—	23⁰	1280	—	
46	0,290	0,749	0,0055	—	—	2,148	1,063	24	40	7⁰	2020	—	
47	0,187	0,874	0,0022	—	—	1,870	1,935	46	30	9⁰	—	—	
48	1,024	0,998	0,0117	0,38	0,15	1,659	1,084	52	30	14⁰	1506,7	1554,5	+47,8
49	0,455	0,986	0,0053	—	0,35	1,643	1,067	51	45	19⁰	1530	1563	+33
50	0,948	1,024	0,0108	0,62	0,20	1,775	1,109	49	15	15⁰	1623,5	1597	—26,5
51 [1]	—1,937	0,707	—0,0310	0,10	0,12	1,269	0,846	49	10	23⁰	1599	1427	—172
52 [1]	—1,521	0,767	—0,0185	—	0,40	1,766	1,070	46	30	20⁰	1699	1588	—111
53	0.556	0,782	0,0066	0,32	0,25	1,512	1,440	55	15	20⁰	1021	1081	+60
54 [1]	—0,493	0,639	—0,0098	—	—	1,044	1,100	62	—	21⁰	1030	875	—155
55 [1]	—0,030	0,636	—0,0004	0,27	—	1,332	1,480	63	45	20⁰	968	864	—104
56	0,906	0,627	0,0137	—	—	1,482	1,593	44	15	20⁰	951	916	—35
57	0,553	0,871	0,0082	0,88	—	1,428	1,434	47	—	22⁰	981	1010	+29
58	1,003	0,976	0,0149	0,14	—	1,485	1,494	45	15	19⁰	1015	972	—43
59	0,013	0,640	0,0002	—	—	1,047	1,177	63	15	19⁰	927	851	—76

1) Bei diesen 4 Versuchen fand kein Ausathmen von Stickstoff, aber dagegen eine Absorption desselben statt.

Die Versuche 44 und 45 fanden mit einerlei Huhn A statt, die Versuche 46 und 47 mit dem Huhn B, die Versuche 48, 49, 50, 51 und 52 mit dem C, die Versuche 53, 54, 55, 56, 57, 58 und 59 endlich mit dem Huhn D.

Bei dem Versuche 44 war das Thier vorher mit Hafer gefüttert worden, und es verzehrte während des Versuchs 135 Grammen Hafer und 360 Grammen Wasser. Bei dem Versuch 45 war das Thier ebenfalls vorher mit Hafer gefüttert worden, und es verzehrte auch während desselben 330 Gr. Hafer und 265 Gr. Wasser. Bei den Versuchen 46 und 47 war das Thier auch mit Hafen gefüttert worden, und es bekam während der Versuche im ersten Fall 255 Grammen Hafer und 250 Grammen Wasser, und in dem zweiten Falle 220 Grammen Hafer und 150 Cubic Centimeter Wasser. Bei den Versuchen 48, 49 und 50 war das Thier mit Hafer gefüttert worden. Bei dem Versuch 51 musste das Thier vor dem Versuch 30 Stunden lang hungern, und dieses auch während des Versuchs. Bei dem Versuch 52 wurde das Thier vor und während des Versuchs mit Fleisch gefüttert. Bei dem Versuch 53 war das Huhn vorher mit Hafer gefüttert worden. Bei dem Versuch 54 hatte das Huhn vor dem Versuche 24 Stunden lang hungern müssen. Bei dem Versuch 55 wurde das Thier vor und während des Versuchs mit Fleisch gefüttert. Bei dem Versuch 56 war das Thier mit Fleisch gefüttert worden und es bekam während des Versuchs noch 91 Grammen Fleisch. Bei dem Versuch 51 war das Huhn vor dem Versuche mit Hafer gefüttert worden, und es bekam während des Versuchs noch 112 Grammen Hafer und so viel Wasser als es bedurfte. Bei den Versuchen 58 und 59 war das

Huhn vor dem Versuch mit Hafer gefüttert worden, und es bekam während des Versuchs 58 Grammen Brod, aber für den Versuch 59 musste es 24 Stunden lang vor dem Versuche fasten.

Die Perspirations-Versuche mit *Enten* wurden nur mit einem einzigen Enterich angestellt. Dieses Thier wollte in dem eingeschlossenen Zustande nicht die ihm vorgesetzte Nahrung verzehren, so dass man gezwungen war, sie ihm gewaltsam beizubringen. Ausserdem zeigte sich dieser Enterich während des Versuchs sehr leidend, so dass die gefundenen Zahlen keinen Anspruch darauf machen können, dass sie den Verlauf im normalen Zustande repräsentiren. Das Thier starb auch einige Tage nach dem Versuche. — Die Resultate waren:

Nummer der *Versuche.*	Abgegebener Stickstoff in Grammen.	Sauerstoff in der Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen einen Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Ausser C, O und N enthielt die Luft nach dem beendigten Versuche in Procenten an Wasserstoff:	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde		Dauer der Zeit der Versuche,		Gewicht des Thiers in Grammen,		Unterschied im Gewicht.
					von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Stunden.	Minuten.	beim Beginn des Versuches:	beim Schluss des Versuches:	
60	0,000	0,892	0,0000	—	2,568	1,850	25	—	1458	1307	—151
61	0,674	0,776	0,0141	—	2,011	1,474	23	45	1448	1280	—168
62	0,711	0,693	0,0100	—	1,666	1,382	38	15	1265	1175	— 90
63	0,425	0,738	0,0065	0,82	2,617	1,882	25	—	1426	1426	— 70
64	0,788	0,623	0,0124	—	1,726	1,527	36	45	1133	1133	—

Vor dem Versuche 60 war das Thier mit Brod, Hafer und Wasser versorgt worden. Vor dem Versuch 61 hatte man es mit Stärkemehl und Wasser gefüttert. Vor dem 62 hatte es 24 Stunden lang gefastet. Vor dem Versuch 63 war es reichlich mit Fleisch gepfropft und vor dem Versuch 64 zwei Tage lang mit Schaaffett gefüttert worden.

Mit *kleineren Vögeln* wurden folgende Versuche angestellt:

Nummer der Versuche.	Abgegebener Stickstoff in Grammen.	Sauerstoff in der Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen einen Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde: von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Dauer der Zeit der Versuche, Stunden.	Minuten.	Temperatur.	Gewicht des Thiers in Grammen.	
65	0,082	0,760	0,0400	0,325	13,000	6	20	17°	25	Goldammer: den 25. Oct.
66	0,006	0,690	0,0032	0,244	9,742	7	55	—	25	Derselbe den 4. Nov.
67	0,000	0,796	0,0000	0,314	10,974	6	10	17°	28,6	Kreuzschnabel: den 1. Nov.
68	0,018	0,795	0,0093	0,211	9,595	9	6	18°	22	Sperling.
69	0,008	0,724	0,0040	0,246	14,057	8	—	16°,2	17,5	Eine junge Goldammer: den 19. Nov.

Ungeachtet diese Zahlen bedeutend variiren, so kann man doch daraus ersehen, dass ein Kilogramm von einem kleinen Vogel ungefähr 10 Mal so viel Sauerstoff auf 1 Stunde erfordert, wie bei den grösseren Vögeln, — eine Quantität, welche auch erforderlich zu sein scheint, um ihre Oberfläche in der nothwendigen Temperatur zu erhalten, in so fern die auf die Abkühlung ihren Einfluss ausübenden Neben-Umstände auf diese kleinen Vögel einen grösseren Einfluss haben.

Was die *Amphibien* anbetrifft, so sind Versuche mit Fröschen angestellt worden, sowohl mit den Lungen, als auch mit solchen, denen die Lungen weggenommen worden waren. Ausserdem auch mit Erd-Salamandern und mit Eidechsen. Die Resultate dieser Versuche waren:

Nummer der *Versuche.*	Abgegebener Stickstoff in Grammen.	Sauerstoff in der Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1. Verhältnisse:	Abgegebener Stickstoff gegen einen Theil des verbrauchten Sauerstoffs.	Sauerstoff in Grammen, welcher im Laufe einer Stunde verbraucht wurde von dem ganzen Thiere:	von einem Kilogr. des Thiers:	Dauer der Zeit des Versuches, Stunden.	Minuten.	Temperatur.	Gewicht des Thiers in Grammen.	
70	0,0005	0,729	0,0009	0,0181	0,063	30	10	15°	288	5 Stück Frösche
71	0,0035	0,698	0,0020	0,0205	0,089	8	45	16°,6	230	5 » »
72	0,0000	0,786	0,0000	0,0250	0,103	7	35	—	243	4 » »
73	0,0020	0,750	0,0108	0,0134	0,105	13	40	19°	127,5	2 » »
74	0,0024	0,765	0,0130	0,0087	0,047	20	—	17°	185—	2 » » ohne Lungen. Nach beendigtem Versuche waren sie sehr leidend.
75	0,0009	0,709	0,0051	0,0088	0,063	20	—	17°	140	2 » »
76	0,0018	0,795	0,0105	0,0075	0,066	22	40	21°	115	2 » » ohne Lungen.
77	0,0000	0,824	0,0000	0,1160	0,085	23	10	18°,4	189	9 » » Erd-Salamander, den 13. Oct.
78	0,0545	0,733	0,2330?	0,001685	0,0246	138	45	7°,3	68,5	3 » » Eingeschlafene Eidechsen, den 21. März.
79	0,0057	0,717	0,0295	0,00271	0,0646	71	30	14°,8	42	2 » » Eidechsen, etwas erwacht.
80.	0,0046.	0,752	0,0130.	0,0119	0,1916	29	40	23°,4	62	3 » » Eidechsen, d. 15. Mai, schon 1 Monat lang erwacht.

Die Perspiration der Frösche muss sowohl bedeutend variiren nach der Jahreszeit, als auch abhängig sein von der Zeit, welche verflossen ist, nachdem sie eingefangen und über Wasser verweilt haben. Da die Perspiration der Frösche, welchen die Lungen genommen sind, fast dieselbe ist, wie die der Frösche mit Lungen, so unterstützt dieser Umstand die Vermuthung einiger Physiologen, dass die Respiration dieser Thiere hauptsächlich durch die Haut vor sich gehen müsse.

Mit *Insecten* wurden die folgenden Resultate erhalten:

Nummer der *Versuche*	Aus- oder eingeathmeter Stickstoff in Grammen.	Abgegebener Stickstoff gegen einen Theil des verbrauchten Sauerstoffs	Verbrauchter Sauerstoff in Grammen innerhalb einer Stunde von einem Kilogr. des Thiers.	Sauerstoff in der Kohlensäure, wenn der verbrauchte Sauerstoff = 1.	Dauer der Zeit der Versuche Stunden.	Minuten.	Gewicht des Thiers in Grammen.	
81	+0,0023	0,0066	1,076	0,791	8	5	40,3	41 Stück Erdkäfer.
82	+0,0017	0,0095	0,962	0,825	5	—	37	37 » »
83	—0,0020	0,0100	0,840	0,792	5	40	40,5	18 » Seidenwürmer, im Begriff sich einzuspinnen.
84	+0,000	0,0014	0,687	0,814	7	50	39	18 » » » » » »
85	—0,0027	0,0133	1,170	0,739	4	20	40	42 » » in der dritten Periode.
86	—0,0024	0,0121	—	0,772	5	20	40	41 » » » » » »
87	+0,0002	0,0075	0,1013	0,639	6	30	21	5 » Larven von Seidenwürmern.
88	+0,0024	0,0068	—	—	3	5	102	Regenwürmer.

Am Schluss des Versuchs 86 am 17. July waren 20 Seidenwürmer gestorben. — Ausser den in der Tabelle angeführten Zahlen zeigte die Luft bei dem Versuch 88 einen Gehalt von 0,2 Procent Wasserstoffgas und 0,15 Proc. Kohlenwasserstoff. — Die Perspiration der Regenwürmer scheint der der Frösche sehr analog zu seyn.

Regnault und Reiset gehen hierauf zu einer genaueren Erörterung des Perspirations-Processes über, wenn dieser in einer sehr Sauerstoff-reichen Luft stattfindet, und sie schliessen daraus, dass er darin derselbe ist, wie in der atmosphärischen Luft. Sie haben ferner versucht, den Stickstoff in der atmosphärischen Luft durch Wasserstoff zu ersetzen, und sie fanden, dass auch dann die Perspiration dieselbe ist. Was die Quantität der bei der Perspiration abgegebenen schwefelhaltigen Gase und des Ammoniaks betrifft, so fanden sie, dass beide immer abgegeben wurden, dass aber ihre Quantität so *geringe* ist, um sie fast für Nichts erklären zu können. Sie haben ferner besondere Versuche angestellt, um die Quantität der Kohlensäure in der Luft zu erforschen, welche ein Thier nur durch Ausdünstung und den Darmkanal abgiebt, und sie fanden dieselbe darin in so geringer Menge, dass sie nur ausnahmsweise $\frac{1}{50}$ von der ganzen Luft betrug, woraus sie den Schluss ziehen, dass die in den vorhin mitgetheilten Tabellen angegebenen Kohlensäure-Gehalte im Wesentlichen als durch die Respiration der Lungen hervorgebracht angesehen werden können. Zuletzt fügen sie hinzu, dass sie wegen der Kostbarkeit der Apparate verhindert worden seyen, die in physiologischer und pathologischer Hinsicht so wichtigen Perspirations-Ver-

suche anzustellen, welche sie mit Menschen auszuführen gewünscht hätten.

Marchand[1] hat ebenfalls einige Versuche über die Respiration angestellt, hauptsächlich in der Absicht zu erforschen, ob dabei Stickstoff abgegeben werde oder nicht. Er fand dabei, dass im Maximum 1,38 und im Minimum 0,68 Volumen, und als Mittelresultat von 10 verschiedenen Versuchen mit Meerschweinen 0,94 Volumen Stickstoff gegen 100 Volumen ausgeathmeter Kohlensäure abgegeben werden. Ausserdem fand er, dass 109 Volumen Sauerstoff von diesen Thieren eingeathmet werden, wenn sie 100 Volumen Kohlensäure ausathmen.

Respirations-Versuche von Marchand.

Als Mittelresultat von 3 Versuchen über die Respiration der Tauben bekam er 0,85 Volumen Stickgas, welche gegen 100 Volumen Kohlensäuregas abgegeben wurden, oder 0,66 Volum Stickgas gegen 100 Volum eingeathmetes Sauerstoffgas.

Roucher und Coulier[2] haben einige Versuche mit Blut angestellt. Aus ihren Versuchen ziehen sie den Schluss, dass die Einwirkung eines löslichen Körpers und besonders eines Salzes auf die Blutkügelchen auf einer sowohl physikalischen als auch chemischen Ursache beruhe, und dass die Blutkügelchen in Folge ihrer Zusammensinterung aber nicht wegen Mangel an Sauerstoff zerstört werden. Im Uebrigen weise ich auf ihre kurze Abhandlung hin, indem die Resultate, welche sie aus ihren Versuchen ziehen, vielmehr der eigentlichen Physiologie angehören, als dem Kreis der Chemie.

Blut.

Chatin und Bouvier[3] schlagen vor, dass man

1) Journ. für pract. Chemie XLIV, 1.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 377.
3) Compt. rend. XXVI, 171.

Menschenblut mit Ochsenblut oder Schweineblut von bekanntem Fibringehalt vermischt, wenn man den Gehalt an Fibrin im Menschenblut bestimmen will, weil sich das Fibrin in diesem, sonst nur schwierig durch Peitschen ansammeln und abscheiden lässt.

Boussingault[1]) hat den Einfluss untersucht, welchen die Nahrungsstoffe auf die Bildung von Fett im Blute ausüben. Dabei ist er zu dem Resultat gekommen, dass ein solcher Einfluss nicht mit Sicherheit dargelegt werden kann, so wie auch, dass das Fett in dem Blute der Thiere vorkommt, selbst wenn diese eine Nahrung bekommen haben, worin kein fetter Körper enthalten ist, und selbst wenn das Thier hat 36 Stunden lang hungern müssen. Er fand in einem Theil Blut von

Tauben, welche 3 Wochen alt und mit Stärke gefüttert waren	0,0021 Th. Fett.
— welche 3 Wochen alt und mit Eiweiss gefüttert waren	0,0043 — —
— welche 3 Wochen alt waren und 36 Stunden gefastet hatten	0,0043 — —
— welche 1 Monat alt und mit Stärke gefüttert waren	0,0046 — —
— welche 1 Monat alt und mit Eiweiss gefüttert waren	0,0055 — —
— welche 1 Monat alt und mit Schmalz gefüttert waren	0,0065 — —
— welche 1 Monat alt waren und 36 Stunden gefastet hatten	0,0036 — —
— welche 1 Monat alt waren und 36 Stunden gefastet hatten	0,0070 — —
Enten, welche mit Stärke gefüttert waren	0,0042 — —

1) Ann. de Ch. et de Phys., XXIV, 460.

Enten, welche mit Eiweiss und Leim
gefüttert waren 0,0044 — —
— welche mit Nüssen gefüttert
waren 0,0049 — —
— welche 36 Stunden lang gefastet hatten 0,0034 — —

Metalle im Blute.

Millon[1]) hat von Neuem den von einigen Physiologen bemerkten Umstand zur Sprache gebracht, dass Metalle im Blute vorkommen sollen, und er gibt an, dass in der Asche von Menschenblut nicht so unbedeutende Spuren von Mangan, Blei und Kupfer enthalten seyen. Melsens[2]) hat darauf das Vorkommen dieser Metalle, sowohl im Menschenblute als auch in jedem anderen Blute ganz und gar in Abrede gestellt, mit dem Bemerken, dass Millon nicht die nöthigen Vorsichtsregeln beobachtet hätte, um sich sicher zu stellen, dass diese Metalle nicht von den angewandten Reagentien oder dem Operationsgefässe hätten hinzukommen können. Darauf hat Millon[3]) jedoch erwiedert, dass er sich nicht durch Melsens Einwurf völlig überzeugen könne. — Deschamps[4]), welcher seinerseits auch Kupfer im Blute gefunden hat und erklärt, dass er alle Vorsichtsregeln beachtet habe, um eine solche Einmischung durch die Reagentien u. s. w. zu vermeiden, giebt an, dass Kupfer in allen Gewächsen enthalten sey, weil jede Alluvial-Erde eine geringe Quantität davon enthalte, und dass der in Thieren vorhandene Gehalt an Kupfer seinen Ursprung von den Pflanzen habe.

---

1) Compt. rend. XXVI, 41.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIII, 358.
3) Daselbst XXIII, 508.
4) Compt. rend. XXVI, 102. XXVII. 389.

Enderlin[1] hat die Zusammensetzung der Asche untersucht, welche beim Verbrennen des Bluts und Fleisches von einigen Thieren erhalten wird, nämlich von der Gans, dem Huhn, der Taube, Ente, dem Sperling, Frosch und unter den Fischen von Perca fluviatilis.

Eiweiss der Fische.

Baumhauer[2] hat das lösliche Eiweiss von Fischen untersucht. Er wandte dazu das von Merlangus vulgaris (Gadus Merlangus) und Rhombus barbatus (Pleuronectes Rhombus) an. Die Fleischmasse dieser Fische wurde zerhackt, mit kaltem Wasser ausgezogen und die filtrirte Wasserlösung bei + 50° coagulirt. Die coagulirte Masse wurde dann mit siedendem Wasser behandelt, darauf mit Alkohol und Aether, und dann getrocknet.

Das so dargestellte Eiweiss von Merlangus vulgaris liess beim Verbrennen 0,5 Procent Asche zurück, welche sich frei von Phosphor herausstellte. Der Gehalt an Schwefel betrug als Mittel von drei Versuchen 1,314 Procent.

Das Eiweiss von Rhombus barbatus gab 1,0 Proc. Asche, und es enthielt 0,72 Procent Phosphor und 1,03 Procent Schwefel. Es wurde in Essigsäure aufgelöst, die Lösung so mit Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit noch sauer blieb, der Niederschlag abfiltrirt, mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen, bei + 120° getrocknet und analysirt, wobei er folgende Resultate gab:

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 304.
2) Journ. für pract. Chem. XLV, 120.

	Gefunden				Berechnet
C^{360}	54,44	54,34	—	—	54,67
H^{282}	7,03	7,07	—	—	7,11
N^{44}	15,93	16,01	15,51	15,67	15,57
S^{4}	1,66	1,54	1,48	—	1,62
O^{104}	—	—	—	—	21,03

wonach **Baumhauer**, entsprechend der Ansicht von **Mulder**, dass ein Sulfamid darin enthalten ist, die Formel $10 C^{36}H^{27}N^{4}O^{10} + 4(SNH^{2} + \dot{H})$ dafür berechnet.

Wurde das zuerst erhaltene Coagulum bei + 90° in schwacher Kalilauge aufgelöst, dann Luft in die Lösung eingeleitet und nun 48 Stunden lang ruhig stehen gelassen, so erhielt er durch im Ueberschuss hinzugesetzte Essigsäure einen Niederschlag, welcher, nachdem er mit siedendem Wasser, Alkohol und Aether behandelt und bei + 120° getrocknet worden war, nicht im Geringsten mehr durch essigsaures Bleioxyd auf Schwefel reagirte, wenn er von Neuem in Kali aufgelöst und damit vermischt wurde. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{720}	54,57	54,83	54,65	—	54,70
H^{560}	6,95	7,00	6,96	—	7,06
N^{80}	14,68	14,59	—	—	14,16
S^{6}	1,21	1,00	0,93	1,24	1,21
O^{226}	—	—	—	—	22,87

und da er darin die Gegenwart von dithioniger Säure annimmt, so berechnet er danach die Formel $20(C^{36}H^{27}N^{4}O^{10} + \dot{H}) + 3\ddot{S}$ dafür.

Zucker in der Leber.

Bernard und **Barreswil**[1]) geben an, in der Leber einen Gehalt an Zucker gefunden zu haben;

1) Compt. rend. XXVII, 514.

wiewohl in einem unkrystallisirbaren Zustande, und sie erklären daher dieses Organ für das einzige in dem thierischen Organismus, welches Zucker im normalen Zustande enthalte. Aus diesem Zucker haben sie Alkohol dargestellt.

Galle. Ochsengalle.

Strecker [1]) hat in Liebig's Laboratorium die Ochsengalle einer genaueren chemischen Untersuchung unterworfen, und er ist dabei zu Resultaten gekommen, welche in vollkommenem Widerspruch mit denen stehen, welche Berzelius und Mulder erhalten haben. Ueberzeugt, dass zukünftige Untersuchungen das Rechte und Wahre bestätigen und der Wissenschaft erhalten werden, will ich hier versuchen, Strecker's Untersuchungsweise, Beobachtungen, Schlüsse und Ansichten über die Arbeiten seiner Vorgänger unpartheiisch vorzulegen.

Strecker begann damit, die von Plattner entdeckte *krystallisirte Galle* darzustellen, dadurch, dass er die Ochsengalle zuerst im Wasserbade und darauf im Oelbade verdunstete, und den Rückstand bei + 120° eintrocknete. Der Rückstand wurde dann in absolutem Alkohol aufgelöst und die Lösung, ohne sie vorher zu entfärben, mit Aether vermischt, wodurch sich eine syrupförmige und pflasterähnliche, sehr gefärbte Masse abschied, welche allmälig in eine Krystallmasse überging, und wenn dann mehr Aether zu der Lösung gesetzt wurde, so wurde noch mehr von den so gebildeten nadelförmigen Krystallen erhalten, welche weniger gefärbt waren. Die Krystalle wurden mit einem Gemisch von 10 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether gewaschen, stark ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Krystalle ent-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 1, und LXVII, 1.

halten nur eine unbedeutende Quantität von Kochsalz, wenigstens wird ihre Lösung in Wasser nur schwach opalisirend, wenn man salpetersaures Silberoxyd dazu setzt. Sie enthalten 60,5 — 60,6 Procent Kohlenstoff und 8,63 — 8,67 Proc. Wasserstoff. Die Quantität von schwefelsauren Salzen, welche in ihrer Asche enthalten ist, variirt zwischen 14,0 — 15,1 Procent von dieser, und sie ist grösstentheils schwefelsaures Natron mit einer nur unbedeutenden Menge von schwefelsaurem Kali. Von Ammoniak enthalten die Krystalle nur eine Spur. Ihr Gehalt an Schwefel beträgt 2,5 — 2,7 Procent und der an Stickstoff 2,8 Proc. Ihre Lösung in Wasser wird fast vollständig durch basisches essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, und wird dieser Bleiniederschlag durch kohlensaures Natron, Kali oder Ammoniak zersetzt, so kann man, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit absolutem Alkohol behandelt, und die gebildete Lösung mit Aether vermischt, von Neuem Krystalle erhalten. Man sieht jedoch, dass sowohl diese Krystalle, als auch die, welche unmittelbar aus der Galle bereitet werden, ein Gemenge von Krystallen mit einem amorphen Körper sind. Die auf diese Weise bereitete „krystallisirte Galle" besteht also nicht aus einer einzigen Verbindung, sondern sie wird von Natronsalzen von zwei Säuren ausgemacht, welche beide Stick-stoffhaltig sind, und wovon die eine zugleich auch Schwefel enthält. Die Schwefel-freie Säure ist die von Gmelin sogenannte *Cholsäure*, und die Schwefel-haltige ist von Strecker *Choleinsäure* genannt worden. Die Natronsalze dieser Säuren bilden den Hauptbestandtheil der Ochsengalle.

Setzt man Schwefelsäure zu der Lösung der Kry-

stalle in Wasser, so entsteht im Anfange kein Niederschlag, aber dieses findet statt, wenn man das Zusetzen der Säure fortsetzt. Unterbricht man das Zusetzen der Schwefelsäure, sobald eine geringe Trübung entstanden ist, so bilden sich im Laufe einiger Stunden sternförmig zusammen gruppirte Nadeln, gemengt mit einigen ölartigen Tropfen. Wäscht man das Abgesetzte auf einem Filtrum mit kaltem Wasser, so lösen sich die Oeltropfen auf, und aus dem Waschwasser scheidet sich in einigen Tagen ein harzartiger Niederschlag ab, während auf dem Filtrum eine schneeweisse, voluminöse Krystallmasse bleibt, welche man durch Pressen von Wasser befreit. Behandelt man diese Masse mit siedendem Wasser, so zieht dieses *Cholsäure* aus, welche daraus beim Erkalten auskrystallisirt, während ein anderer Theil davon, die *Paracholsäure*, ungelöst bleibt.

Cholsäure. Die Cholsäure bildet feine weisse Nadeln, welche unter einem Mikroscope selbst bei einer 300facher Vergrösserung keine bestimmte Krystallform *zeigen*. 100 Theile kaltes Wasser lösen davon 3,3 und 1000 Theile kaltes Wasser 8,3 Theile auf. Ihre Lösung in Wasser schmeckt süss und bitter, röthet Lackmus, und wird nicht durch Säuren, Sublimat, salpetersaures Silberoxyd und neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Basisches essigsaures Bleioxyd bildet darin aber einen Niederschlag. Sie löst sich leicht in Alkohol, und beim Verdunsten dieser Lösung in der Wärme bekommt man eine harzartige Masse, welche nicht wieder vollständig in den krystallinischen Zustand zurückgeführt werden kann. Vermischt man die Lösung in Alkohol mit Wasser, bis sie sich milchig trübt, so kann man sie vollständig filtriren, aber nach einiger Zeit setzen sich nadelförmige Krystalle daraus ab, worauf sich

die Flüssigkeit vollkommen klärt. Vom Aether wird diese Säure wenig aufgelöst, inzwischen wird doch sehr viel Aether erfordert, um sie aus ihrer Lösung in Alkohol, selbst wenn diese concentrirt ist, auszufällen. Von concentrirter kalter Schwefelsäure, so wie auch von Salzsäure und Essigsäure wird sie reichlich aufgelöst, und sie krystallisirt aus der letzteren beim Verdunsten. Kocht man die concentrirten Lösungen derselben in Mineralsäuren, so scheiden sich Oeltropfen daraus ab. Von Ammoniak, Kali, Natron, und Barytwasser wird sie reichlich aufgelöst, und werden die Lösungen mit Säure vermischt, so bildet sich ein harzähnlicher Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in eine dem Wawellit ähnliche Krystallmasse verwandelt. Die Verwandlung der Cholsäure in den krystallinischen Zustand geschieht jedoch rascher, wenn man Aether zusetzt, wodurch auch die amorphen Salze derselben in dem krystallinischen Zustand versetzt werden. Die Lösung der Cholsäure in Wasser wird nicht durch die Salze von Kalk, Baryt, Strontian und Talkerde gefällt; aber neutrales essigsaures Bleioxyd giebt einen flockigen Niederschlag, und basisches essigsaures Bleioxyd bildet darauf einen neuen Niederschlag in der abfiltrirten Flüssigkeit. Eisenchlorid giebt einen gelben und salpetersaures Silberoxyd einen gallertartigen Niederschlag. Alle cholsauren Salze lösen sich in Alkohol auf. Strecker's Cholsäure ist mit der von Gmelin, aber nicht mit der von Berzelius identisch.

Paracholsäure.

Nach dem Ausziehen der Cholsäure mit warmem Wasser bleibt die *Paracholsäure* ungelöst zurück in Gestalt von perlmutterglänzenden Blättern, welche unter einem Mikroscope als sechsseitige Tafeln erscheinen. Die Paracholsäure unterscheidet sich nur

durch ihre Unlöslichkeit in Wasser von der Cholsäure. Sie löst sich in Alkohol, wobei sie aber in Cholsäure übergeht. Setzt man eine Säure zu der Lösung eines paracholsauren Salzes, so entsteht ein Niederschlag, der sowohl Cholsäure als auch Paracholsäure enthält. Kocht man die Cholsäure mit Wasser, so geht sie theilweise in Paracholsäure über. —

Aus der Galle hat Strecker direct ein Gemenge von diesen beiden Säuren auf folgende Weise dargestellt: der Niederschlag, welcher durch neutrales essigsaures Bleioxyd hervorgebracht wird, wird mit siedendem Alkohol behandelt und die gebildete concentrirte Lösung noch warm filtrirt, worauf beim Erkalten ein Theil des Bleisalzes daraus auskrystallisirt. Die noch warme Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und mit warmem Wasser gewaschen, welches man in die Alkohollösung tropfen lässt, wodurch sich diese trübt und nach einigem ruhigen Stehen eine weisse Krystallmasse absetzt, aus welcher Cholsäure durch siedendes Wasser ausgezogen wird, während Paracholsäure ungelöst zurückbleibt. Auf diese Weise hat Strecker aus 10 Ochsengallen 13,5 Grammen von dem Gemisch dieser beiden Säuren erhalten. —

Cholsäure und Paracholsäure geben beide mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure die von Plattner entdeckte schöne purpurrothe Farbe, welche die Reaction auf Galle ist.

Cholsäure und Paracholsäure enthalten beide keinen Schwefel. Sie sind beide gleich zusammengesetzt und entsprechen der Formel $C^{52}H^{42}NO^{11} + \dot{H}$. Die Cholsäure gab bei der Analyse:

	Gefunden						Berechnet
C^{52}	67,31	67,26	66,97	66,88	67,07	66,80	67,10
H^{43}	9,35	9,36	9,38	9,22	9,35	9,28	9,25
N	3,23	—	—	—	—	—	3,01
O^{12}	20,11	—	—	—	—	—	20,64,

und die Paracholsäure lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden			Mittel [1])	Berechnet
C^{52}	67,18	67,40	67,31	67,13	67,10
H^{42}	9,24	9,29	9,32	9,31	9,25
N	2,73	—	—	2,98	3,01
O^{12}	30,85	—	—	20,58	20,64.

Setzt man eine starke Natronlauge oder einen Ueberschuss von concentrirtem kohlensauren Natron zu einer Lösung von Cholsäure in Natron, so scheidet sich *cholsaures Natron* als eine amorphe Masse daraus ab. Am besten wird das cholsaure Natron dadurch bereitet, dass man die Cholsäure in kohlensaurem Natron auflöst, die Lösung zur Trockne verdunstet, das cholsaure Natron mit Alkohol auszieht, und die Lösung in Alkohol mit Aether vermischt, worauf sich das Natronsalz allmälig in sternförmig gruppirten weissen Nadeln daraus absetzt, welche vollkommen wie die „krystallisirte Galle" aussehen. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, aber es löst sich weniger in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Wasser setzt es sich beim Verdunsten amorph ab. Beim Erhitzen schmilzt es, verbrennt dann mit russender Flamme, und lässt dabei einen alkalisch reagirenden Rückstand zurück, der eine bedeutende Menge von cyansaurem Natron enthält. Das bei + 100°

---

1) Dieses Mittel ist aus den Analysen sowohl der Cholsäure als auch der Paracholsäure genommen worden.

getrocknete Salz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{52}	63,85	63,78	—	64,06
H^{42}	8,71	8,77	—	8,62
N	—	—	—	2,87
O^{11}	—	—	—	18,09
$\dot{N}a$	6,14	6,16	6,21	6,36,

welche Resultate der Formel $\dot{N}aC^{52}H^{42}NO^{11}$ entsprechen.

Das *Kalisalz* ist dem Natronsalz vollkommen ähnlich, aber es ist nicht genauer untersucht worden.

Das *Ammoniumoxydsalz* setzt sich in nadelförmigen Krystallen ab, wenn man trocknes Ammoniakgas in eine Lösung von Cholsäure in absolutem Alkohol leitet. Setzt man Aether zu der Alkohollösung, so bildet sich das Salz leichter. Es ist vollkommen den beiden vorhergehenden Salzen ähnlich. Kocht man seine Lösung in Wasser, so giebt es Ammoniak ab; dasselbe findet auch statt, wenn man die Lösung des Salzes im luftleeren Raume verdunstet.

Die Cholsäure löst sich leicht in Barytwasser, und der dann gebildete *cholsaure Baryt* scheidet sich als eine weisse amorphe Masse ab., wenn man die Lösung verdunstet, nachdem vorher der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und der kohlensaure Baryt abfiltrirt worden ist. Auch beim Verdunsten seiner Lösung in Alkohol scheidet sich dieses Salz ebenfalls amorph ab. Die Lösung dieses Salzes in Wasser schmeckt süss und bitter. 1000 Theile Wasser von + 15° lösen 162 Theile von diesem Salz auf. Das bei + 100° getrocknete Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{52}	58,43	58,21	58,17	58,60
H^{42}	8,00	8,10	8,07	7,88
N	—	—	—	2,63
O^{11}	—	—	—	16,54
Ba	14,31	14,41	14,34	14,35.

Zersetzungs-Producte der Cholsäure.

Die *Cholsäure wird durch Kochen mit Kali oder Baryt* auf einerlei Weise zersetzt. Kocht man sie 12 — 24 Stunden lang mit concentrirtem Barytwasser, so bemerkt man allerdings fortwährend eine Entwickelung von Ammoniak; aber diese ist höchst unbedeutend und rührt von einer Zersetzung des Glycocolls her. Die Cholsäure zersetzt sich nämlich durch die Einwirkung des Baryts in Glycocoll (= Leimzucker) und in eine andere neue Säure, die *Cholalsäure*, welche mit dem Baryt in Verbindung tritt. Beim Erkalten krystallisirt der cholalsaure Baryt aus, den man dann mit kaltem Wasser, worin er schwerlöslich ist, abwäscht und nun mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche die Cholalsäure als einen harzartigen Niederschlag abscheidet. Man reinigt diese Cholalsäure dann durch Umkrystallisiren mit Alkohol, und zeigt sie sich gefärbt, so behandelt man sie mit Aether, welcher vorzugsweise den Farbstoff auszieht. Aus der Lösung, woraus der cholalsaure Baryt auskrystallisirt ist, wird, nachdem vorher Kohlensäure hineingeleitet und der dadurch abgeschiedene kohlensaure Baryt abfiltrirt worden, noch ein wenig Cholalsäure durch Salzsäure und daranf der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt. Die nun in der Lösung vorhandene Salzsäure und Schwefelsäure werden durch Kochen mit Bleioxydhydrat daraus abgeschieden und hierauf das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Beim Verdunsten der von Schwe-

felblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Glycocoll krystallisirt erhalten, dessen Zusammensetzung $= C^4H^5NO^4$ durch Analyse ausser Zweifel gesetzt wurde.

Cholalsäure. Die auf die angeführte Weise dargestellte Cholalsäure krystallisirt meistens in Tetraedern oder Quadratactaëdern, welche farblos, glasglänzend und spröde sind. In trockner Luft verlieren sie Wasser und werden dadurch undurchsichtig. Ihr Geschmack ist bitter und etwas süss. Sie lösst sich in 750 Theilen siedendem und 4000 Theilen kaltem Wasser. Von siedendem Alkohol wird sie leicht aufgelöst; 1000 Theile Alkohol von 70 Procent lösen dagegen nur 48 Theile davon auf. 27 Theile Aether lösen 1 Theil Cholalsäure auf. Die aus Aether in schiefen rhombischen Tafeln hrystallisirte Säure verwittert nicht in der Luft. Die aus Alkohol krystallisirte Säure verlor durch Trocknen bei $+ 100^0$ bei drei Versuchen 9,94 10,1 und 9,94 Procent Wasser, und die so getrocknete Säure wurde dann zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{48}	70,54	70,49	69,91	70,59
H^{40}	9,84	9,90	9,70	9,80
O^{10}	19,62	19,61	20,39	19,61,

wonach sich herausstellt, dass die krystallisirte Säure nach der Formel $C^{48}H^{40}O^{10} + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist, nach welcher Formel der berechnete Wassergehalt 9,9 Procent beträgt. Nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ kann sie bis zu $+ 170^0$ erhitzt werden, ohne dass sie noch Wasser abgiebt oder dass sie sich auf irgend eine Weise zersetzt. Die Cholalsäure so wie sie in ihre Salze eintritt, ist also nach der Formel $C^{48}H^{39}O^9$ zusammengesetzt.

Die aus Aether krystallisirte Säure wird nach der damit ausgeführten Analyse von $C^{48}H^{40}O^{10} + 2\dot{H}$

ausgemacht. Aber diese Säure verliert durch Erhitzen bis zu + 100° nur 1 Atom Wasser, und das zweite Atom geht daraus erst bei + 130° vollständig weg. Lässt man die Cholalsäure aus einem Alkohol krystallisiren, dem man Wasser zugesetzt hat, so schiesst sie mit demselben Wassergehalt an, so dass sie ebenfalls der Formel $C^{48}H^{40}H^{10} + 2H$ entspricht. Diese Säure verliert bei + 100° ebenfalls nur 1 Atom Wasser und das zweite Atom erst bei + 140°, indem sie bei dieser Temperatur schmilzt und eine gelbe Farbe bekommt. — Nach diesen Umständen will es scheinen, wie wenn die Cholalsäure in drei verschiedenen Verhältnissen existiren könnte.

Die Cholalsäure löst sich reichlich in kaustischen und in der Wärme auch in kohlensauren Alkalien auf. Beim Verdunsten in der Wärme krystallisiren die Salze, aber beim freiwilligen Verdunsten bleiben sie amorph und firnissähnlich zurück. Aus Alkohol krystallisiren sie. Die Lösung des cholalsauren Kali's in Wasser, welche ungefähr 3 Procent Cholalsäure enthält, wird nicht durch Chlorbarium gefällt, aber mit Chlorcalcium giebt sie einen kleisterähnlichen Niederschlag, der durch einen Zusatz von Aether krystallinisch wird. Durch essigsaures Kupferoxyd entsteht ein blauweisser, mit einer Manganoxydullösung ein flockig krystallinischer, mit Quecksilberchlorid, salpetersaurem Quecksilberoxydul und mit salpetersaurem Silberoxyd ein weisser Niederschlag, der sich im Sieden theilweise auflöst. Alle cholalsauren Salze lösen sich im Sieden auf, sie schmecken bitter und etwas süss. Mit Zucker und concentrirter Schwefelsäure werden sie beim Erwärmen violett.

Das *cholalsaure Kali* wird in Nadeln krystallisirt

erhalten, sowohl durch Verdunsten seiner Lösung in Alkohol, als auch wenn man diese mit Aether vermischt. Das bei $+ 100^0$ getrocknete Salz kann bis zu $+ 150^0$ erhitzt werden, ohne dass es sich verändert. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{48}	63,98	63,90	64,56
H^{39}	8,79	8,73	8,74
O^{9}	16,05	16,85	16,14
$\dot{K}$	11,18	10,52	10,56,

wonach es der Formel $\dot{K}C^{48}H^{39}O^{9}$ entspricht.

Das *Natronsalz* ist dem Kalisalze ähnlich.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das Kalisalz. Es verliert Ammoniak, sowohl wenn man seine Lösung kocht, als auch wenn man das trockne Salz in der Luft liegen lässt.

Das *Barytsalz* setzt sich beim Verdunsten in Gestalt einer seideglänzenden, warzenähnlichen, krystallinischen Kruste ab. Es löst sich in 30 Theilen kaltem und 23 Theilen siedendem Wasser auf. Viel leichter ist es in Alkohol auflöslich. Leitet man Kohlensäuregas in die Lösung desselben sowohl in Wasser als auch in Alkohol, so wird es zersetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{48}	60,25	59,94	60,02	—	60,58
H^{39}	8,32	8,21	8,24	—	8,20
O^{9}	—	—	—	—	15,15
$\dot{B}a$	15,94	16,20	16,07	16,04	16,07.

Das *Kalksalz* $= \dot{C}aC^{48}H^{39}O^{9}$, gab bei der Analyse $\dot{C}a = 6,64$, während die Rechnung 6,56 fordert. Es scheidet sich krystallinisch ab, wenn man Aether bei seiner Bereitung anwendet. Es löst sich wenig in kaltem aber leichter in warmem Wasser.

Das Verhältniss der Cholalsäure zur Cholsäure ist also aufs Genaueste dem der Benzoësäure zur Hippursäure analog. Das Glycocoll, welches sowohl beim Kochen der Cholsäure als auch der Hippursäure mit Alkalien hervorgebracht wird, bildet sich nämlich in beiden Fällen dadurch, dass sich die Elemente von 2 Atomen Wasser mit dem von den Säuren abgeschiedenen Körper $= C^4H^3NO^2$ vereinigen wie das folgende Schema ausweist:

$$\left.\begin{array}{l} \underset{\text{Cholsäure}}{C^{52}H^{43}NO^{12}} - \underset{\text{Cholalsäure}}{C^{48}H^{40}O^{10}} = C^4H^3NO^2 \\ \underset{\text{Hippursäure}}{C^{18}H^9NO^6} - \underset{\text{Benzoesäure}}{C^{14}H^6O^4} = C^4H^3NO^2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} C^4H^3NO^2 + 2\dot{H} = \\ C^5H^5NO^4 \\ \text{(Glycocoll)} \end{array}$$

Die Cholsäure löst sich leicht in Salzsäure und in Schwefelsäure selbst in der Kälte auf, und sie wird daraus durch Wasser wieder abgeschieden. Erhitzt man dagegen die Lösung bis zum Sieden, so trübt sie sich bald und setzt einige ölartige Tropfen ab, die beim Erkalten erstarren und harzähnlich werden. Dieser so abgeschiedene Körper löst sich leicht in Alkalien und diese Lösung giebt mit den Salzen von Baryt und Kalk flockige Niederschläge. In Folge einiger Analysen auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff in den Verbindungen der abgeschiedenen Säure mit Baryt, wobei ungleich langes Kochen der Cholsäure mit der Mineralsäure stattgefunden hatte, ist Strecker der Ansicht, dass dabei verschiedene harzartige Säuren gebildet werden könnten, welche nur durch ihre geringeren Wassergehalte von der Cholsäure verschieden seyen, und dass also dabei Säuren von folgenden Zusammensetzungen:

$$C^{52}H^{43}NO^{12} - 2\dot{H} = C^{52}H^{41}NO^{10} \text{ und}$$

$$C^{52}H^{43}NO^{12} - 4\dot{H} = C^{52}H^{39}NO^{8}$$

gebildet werden könnten. Setzt man das Kochen

noch länger fort, so wird das zuerst abgeschiedene ölartige und weiche Harz in der siedenden Flüssigkeit fest, die Löslichkeit desselben in Alkohol nimmt dabei zu und die Löslichkeit in Aether ab. Ausserdem bildet sich dabei das von Berzelius sogenannte Dyslysin. Das in Alkohol leichter lösliche aber in Aether schwerer löslich gewordene neu gebildete Product ist ebenfalls eine harzartige Säure, welche viele Aehnlichkeit mit Demarçays *Choloidinsäure* und Berzelius' *Fellinsäure* hat.

Choloidinsäure. Die Choloidinsäure [1]) ist fest, weiss mit einem Stich ins Gelbe, lässt sich pulverisiren, schmilzt in siedendem Wasser, ohne sich bemerkbar darin aufzulösen. Nach dem Trocknen schmilzt sie erst bei + 150°. Sie löst sich leicht in Alkohol, aber unbedeutend in Aether, weshalb sie am besten dadurch gereinigt wird, dass man sie durch Aether aus ihrer Lösung fällt, dann wieder in Alkohol löst und aus diesem durch Wasser niederschlägt. Sie treibt *beim* Erwärmen Kohlensäure aus kohlensauren *Alkalien* aus. Ihre Salze von Alkalien lösen sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol auf, aber sie sind unlöslich in Aether. Die schwächsten Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden die Base aus ihren Salzen ab. Ihre Salze schmecken bitter aber nicht süss. Durch Verdunsten der Lösungen der löslichen Salze sowohl in Wasser als auch in Alkohol werden sie als gummiartige Massen erhalten. Ihre Lösung in Ammoniak verliert durch Kochen einen Theil des Ammoniaks und wird dadurch sauer. Mit Erden und Metalloxyden bildet sie unlösliche oder schwer lösliche Ver-

1) Die Choloidinsäure scheint sich auch durch längeres Kochen der Cholalsäure mit Salzsäure zu bilden.

bindungen, welche sich alle in Alkohol auflösen. Die bei + 100° und 120° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{48}	71,92	71,98	72,18
H^{59}	9,78	9,80	9,77
O^{9}	18,30	18,22	18,05.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C^{48}H^{59}O^{9}$.

Nach der Analyse ihres Barytsalzes, welches dadurch dargestellt wurde, dass man Barytwasser zu einer Lösung der Säure in Alkohol setzte, und den zur Trockne verdunsteten Rückstand in Alkohol löste, zeigte sich dieses Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{48}	60,40	60,58
H^{59}	8,32	8,20
O^{9}	15,21	15,15
$\dot{B}a$	16,07	16,07,

welche Resultate der Formel $\dot{B}aC^{48}H^{59}O^{9}$ entsprechen, wonach also die freie Säure bei ihrer Vereinigung mit Basen kein Wasser abgiebt. Man sieht ferner daraus, dass die cholalsauren und choloidinsauren Salze einerlei Zusammensetzung haben.

Verdunstet man die saure Flüssigkeit, woraus die Choloidinsäure abgeschieden worden ist, bis zur Trockne, so erhält man einen krystallinischen Rückstand von salzsaurem Glycocoll, woraus das Glycocoll rein erhalten werden kann, wenn man die Verbindung mit Bleioxyd kocht, aus der filtrirten Flüssigkeit das gelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff niederschlägt, und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, worauf dann das Glycocoll daraus anschiesst. Bei der Zersetzung der Cholsäure in Choloidinsäure und in

Glycocoll wird Wasser gebunden, wie das hier folgende Schema ausweist:

$$C^{52}H^{43}NO^{12} + \dot{H} = C^{48}H^{39}O^{9} + C^{5}H^{5}NO^{4}.$$

Cholsäure   Choloidinsäure Glycocoll.

Dyslysin.

Setzt man das Kochen der aus der Cholsäure gebildeten Choloidinsäure mit starker Salzsäure noch länger fort, so nimmt die Löslichkeit des gebildeten Products in Alkohol und in Ammoniak ab. Hierbei erfährt das Product mehrere Uebergänge, welche jedoch nicht auf bestimmten Stufen erhalten werden konnten. Nach einem anhaltenderen Kochen mit erneuerter Salzsäure wurde zuletzt ein braunes Harz erhalten, welches in der siedenden Flüssigkeit nicht mehr schmolz. Das so gebildete Endproduct wurde auf die Weise gereinigt, dass er es mit Alkohol behandelte, welcher einen bedeutenden Theil davon auflöste und einen Körper ungelöst zurückliess, welcher dem *Dyslysin* von Berzelius ähnlich ist. Dieser Körper löst sich in Aether auf und wird dadurch gereinigt, dass man ihn aus dieser Lösung in Aether durch Alkohol niederschlägt. Kocht man dieses Dyslysin mit Kali, welches in Alkohol aufgelöst worden ist, so löst es sich darin allmälig auf, und aus dieser Lösung kann man dann durch Salzsäure einen Körper ausfällen, der nicht mehr Dyslysin ist, sondern Choloidinsäure. Strecker hat das bei + 120° getrocknete Dyslysin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{48}	77,6	77,3	77,4
H^{36}	9,6	9,6	9,6
O^{6}	12,8	13,1	13,0,

wonach er es mit der Formel $C^{48}H^{36}O^{6}$ repräsentirt. Demnach unterscheidet es sich von der Choloidinsäure

nur durch die Elemente von 3 Atomen Wasser, welche es weniger enthält.

Erhitzt man die in Tetraedern krystallisirte Cholalsäure bis zu + 205—210°, so giebt sie 1 Atom Wasser ab, wodurch sie in die Choloidinsäure übergeht. Setzt man aber das Erhitzen bis zu + 300° fort, so gehen noch 3 Atome Wasser weg, und dann hat sich Dyslysin daraus gebildet. Erhitzt man Cholalsäure in einer Retorte über einer Spirituslampe, so geht ein schwach gelbes Oel über, während in der Retorte ein geringer kohliger Rückstand bleibt. Das Destillat ist sauer, löst sich leicht in Aether, und setzt sich daraus in amorphem Zustande wieder ab. Es löst sich auch leicht in Alkalien auf, und die Lösung giebt mit Metallsalzen amorphe Niederschläge.

Choleinsäure.

Die Cholsäure, welche der Ausgangspunkt für die Körper ist, welche im Vorhergehenden angeführt worden sind, ist in dem Blei-Niederschlag enthalten, welcher in Ochsengalle durch neutrales essigsaures Bleioxyd hervorgebracht wird. Nachdem dieser Niederschlag abfiltrirt worden ist, erhält man in der Flüssigkeit jedoch noch einen neuen Niederschlag, wenn man sie mit basischem essigsaurem Bleioxyd versetzt. Dieser letztere Niederschlag enthält ausser basischem cholsaurem Bleioxyd auch noch das Bleisalz von einer anderen neu gebildeten Säure, welche Stickstoff und Schwefel enthält, und welche von Strecker Choleinsäure genannt worden ist. Bei der Analyse des Niederschlags bekam derselbe variirende Quantitäten von den darin enthaltenen Elementen, welche, wie er glaubt, davon abhängig sind, dass die Quantität von dem cholsauren Salz darin gegen die des choleinsauren Salzes eine ungleiche ist. Der Niederschlag ist etwas löslich in Wasser, aber er löst sich leicht in

siedendem Alkohol. Da es Strecker nicht gelingen wollte, die Choleinsäure im reinen Zustande von der Cholsäure abzuscheiden, um dann von ihrer Zusammensetzung richtige Kenntniss zu erlangen, so suchte er diese durch das Studium der Metamorphosen-Producte aus dem Gemenge derselben zu erreichen. Zu diesem Endzweck zersetzte er den Blei-Niederschlag durch Kochen mit Barytwasser, filtrirte das Bleioxyd ab, kochte die Flüssigkeit mit mehr Barythydrat, fällte den Ueberschuss an Baryt durch Kohlensäure aus, und versetzte die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure. Der nun durch die Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag wurde in siedendem Alkohol aufgelöst, woraus er dann wieder in Octaedern auskrystallisirte, und, sowohl aus diesem Verhalten, als auch aus der Analyse der freien Säure und ihres Barytsalzes, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

	Freie Säure			Barytsalz	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
C^{48}	70,80	70,59	C^{48}	60,59	60,58
H^{40}	9,96	9,80	H^{39}	8,24	8,20
O^{10}	19,24	19,61	O^{9}	15,07	15,15
			Ba	16,10	16,07

stellte es sich heraus, dass dieser Niederschlag von Cholalsäure ausgemacht wurde. Die durch Salzsäure saure Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, um den Baryt auszufällen, und wurde dann die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Bleioxyd gekocht, um daraus Salzsäure und Schwefelsäure wegzunehmen, so erhielt Strecker durch Verdunstung derselben Krystalle, welche beim Behandeln mit Salzsäure-haltigem Alkohol einen Körper ungelöst zurückliessen, während ein anderer daraus aufgelöst

wurde. Der in Alkohol gelöste Theil setzte beim Verdunsten salzsaures Glycocoll (Glycin-Chlorammonium nach Berzelius) ab, wogegen der in Alkohol unlösliche Theil beim Umkrystallisiren mit Wasser Krystalle gab, die sich bei der Analyse auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff als Taurin herausstellten, indem die Resultate derselben der Formel $C^4H^7NO^6S^2$ entsprachen.

Auf der anderen Seite hat sich Strecker überzeugt, dass Cholalsäure, Taurin und Glycocoll die einzigen Producte sind, welche gebildet werden und welche sich nach dem Kochen mit Barythydrat vorfinden. Nachdem er ausserdem gezeigt hatte, dass Cholsäure in dem ursprünglichen Bleiniederschlage enthalten ist, so nimmt er an, dass Glycocoll und ein Theil von der Cholalsäure auf Kosten der Cholsäure gebildet worden sind, und dass eine andere Portion Cholalsäure und daneben alles Taurin durch eine analoge Zersetzung der in demselben Bleiniederschlage vorhandenen Choleinsäure beim Kochen mit Baryt gebildet worden sind, wie die, welche mit der Cholsäure stattfindet. Er nimmt ferner an, dass das Taurin aus der Choleinsäure auf analoge Weise gebildet werde, wie das Glycocoll aus der Cholsäure, nämlich:

$C^4H^5NO^4 + C^{48}H^{40}O^{10} - 2\dot{H} = C^{52}H^{43}NO^{12}$, und
Glycocoll Cholalsäure Cholsäure

$C^4H^7NO^6S^2 + C^{48}H^{40}O^{10} - 2\dot{H} = C^{52}H^{45}NO^{14}S^2$
Taurin Cholalsäure Choleinsäure

Die auf diese Weise für die Choleinsäure berechnete Formel $= C^{52}H^{45}NO^{14}S^2$ anzunehmen hält er sich um so viel mehr berechtigt, da das Taurin als solches keine salzartige Verbindungen mit Säuren bildet. Hierauf geht Strecker zur Analyse einiger

Salze über, welche zwar Choleinsäure enthalten, die aber nach seiner Erklärungsweise als Verbindungen von cholsauren und choleinsauren Saleen in ungleichen Verhältnissen zu betrachten sind. Berzelius' bilifellinsaure Salze betrachtet er als solche Doppelsalze. Ungeachtet Strecker, wie wir gesehen haben nicht eine Choleinsäure-Verbindung im reinen Zustande darstellen konnte, d. h. welche frei von Cholsäure war, so glaubt er doch die chemischen Charactere der Choleinsäure nach den Reactions-Verhältnissen der gemengten Säuren, so wie auch nach dem Studium der Fischgalle vorlegen zu können, welche letztere Galle hauptsächlich aus choleinsauren Salzen bestehen soll, gemengt mit nur geringen Mengen von cholsauren Salzen. Ausserdem giebt er an, dass wenn man die Lösung der Ochsengalle in Alkohol mit Aether vermischt, der erste Niederschlag reicher an Schwefel, d. h. an Choleinsäure sey, als der darauf folgende, und dass er durch erneuerte Fällungen dieser Art einen Niederschlag hätte erhalten können, welcher viel Choleinsäure enthielt.

Die choleinsauren Salze mit alkalischer Basis lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol auf, aber sie sind in Aether unauflöslich. Sie reagiren nicht auf Lackmus, zerfliessen in feuchter Luft, werden durch eine längere Behandlung mit Aether krystallinisch, schmecken süss und nachher bitter. Ihre Lösungen werden nicht durch Säuren gefällt, selbst nicht durch concentrirte Schwefelsäure. Erhitzt man aber ein solches saures Gemisch, so scheidet sich Choloidinsäure daraus ab, und die Flüssigkeit enthält darauf Taurin. Setzt man starke Kalilauge oder eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali zu einer Lö-

sung von dem Kalisalze, so wird dieses ausgefällt. Mit den Salzen von Kalk, Baryt und Talkerde geben sie keine Fällung, so wie auch nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, während mit basischem essigsaurem Bleioxyd ein weisser flockiger Niederschlag erhalten wird, der bald in ein Pflaster übergeht, und dieser Niederschlag löst sich sowohl in der Wärme auf als auch in überschüssigem basischem essigsaurem Bleioxyd, aber in der abfiltrirten Flüssigkeit gibt Ammoniak einen neuen Niederschlag. Wird das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und verdunstet man die von Schwefelwasserstoff abfiltrirte Lösung der freien Choleinsäure, so zersetzt sie sich, wobei neue Producte gebildet zu werden scheinen. Mit essigsaurem Kupferoxyd bildet sich kein Niederschlag, wird aber dann noch Ammoniak zugesetzt, so erhält man eine blauweisse Fällung, die sich jedoch in überschüssigem Ammoniak wieder auflöst. Salpetersaures Silberoxyd giebt keine Fällung, selbst nicht, wenn noch Ammoniak zugesetzt wird. Eisenchlorid giebt eine Fällung, die sich in mehr Eisenchlorid wieder auflöst. Quecksilberchlorid giebt keine Fällung. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Zinnchlorür geben weisse, flockige Niederschläge. Durch Erwärmen mit Zucker und Schwefelsäure wird eine violette Farbe hervorgebracht.

Galle verschiedener Thiere.

Bensch[1]) hat den Theil der Galle von verschiedenen Thieren untersucht, welcher in Alkohol löslich und also von Schleim u. s. w. befreit worden ist, wobei er besonders den Gehalt an Schwefel berück-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 194.

sichtigte. Von diesem Theil der Gallen gaben 100 Theile in einem bei + 110° getrockneten Zustande:

	Schwefel in Procenten	Asche in Procenten
Ochsengalle	3,78—3,39	—
Schweinegalle	0,30—0,36—0,32.	13,31—12,89—13,61
Hundsgalle	6,20	—
Wolfsgalle	5,03	—
Fuchsgalle	5,21	12,71.

Er hat ferner die bei + 110° getrocknete Galle von einigen anderen Thieren auch auf den Gehalt an anderen Bestandtheilen in Procenten untersucht, und er hat dabei die folgenden Resultate erhalten:

Bestandtheile:	Die Kalbsgalle enthielt		Die Schaafgalle enthielt		Die Ziegengalle enthielt		Die Bärengalle enthielt		Die Hühnergalle enthielt		Die Galle von verschiedenen Süsswasser-Fischen gemengt enthielt	
	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:	in ihrer Ganzheit:	nach Abzug der Asche:
Kohlenstoff	55,43	63,82	57,32	64,84	57,28	65,99	57,72	63,02	57,47	64,57	55,98—55,41	64,85
Stickstoff	3,28	3,78	3,94	5,45	Unbestimmt		Unbestimmt		3,51	3,95	2,55— 2,40	2,89
Wasserstoff	7,75	8,92	7,85	8,88	8,21	9,46	8,35	9,12	8,29	9,31	8,05— 8,01	9,34
Schwefel	4,88	5,62	5,71	6,46	5,20	5,99	5,75—5,93	6,38	4,96	5,57	5,58— 5,52	6,46
Sauerstoff	15,51	17,86	13,32	15,37	—	—	—	—	14,78	16,60	— —	16,46
Asche	13,15	—	11,86	—	13,21	—	8,42	—	10,99	—	14,11 —	—

Griffith[1]) hat die Schaafgalle analysirt. Nachdem er sie mit Alkohol und Aether behandelt und durch Blutlaugenkohle entfärbt hatte, fand er darin:

Kohlenstoff	60,07—60,22	Procent.
Wasserstoff	8,97— 8,87	„
Stickstoff	3,97	„
Sauerstoff	20,29	„
Natron	6,32	„
Kochsalz	0,38	„

Taurin. Die Beobachtung von Redtenbacher, welche bereits in einem der vorigen Jahresberichte[1]) mitgetheilt worden ist, dass nämlich das Taurin in Folge seines Verhaltens gegen Kali als *schwefligsaures Aldehyd-Ammoniak* betrachtet werden kann, ist jetzt von ihm[2]) genauer geprüft worden. Dabei hat er auch über den, in seiner Zusammensetzung mit dem Taurin übereinstimmenden Körper, welcher durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von Aldehyd-Ammoniak in Alkohol gebildet wird, vollständigere Nachrichten mitgetheilt. Bei diesem Einleiten erwärmt sich die Flüssigkeit bedeutend, und setzt, wenn man sie beim Beginn einer sauren Reaction erkalten lässt, einen weissen krystallinischen Körper in reichlicher Menge ab, den man sammelt und unter einer Luftpumpe trocknet. Er krystallisirt in prismatischen Nadeln, schmeckt nach schwefliger Säure und nach Aldehyd-Ammoniak, und reagirt sauer. In der Luft verändert er sich allmälig. Bei + 100° wird er unter dem Zutritt der Luft zersetzt, indem er sich zuerst gelb und dann braun färbt, und

1) Phil. Mag. XXXI, 366.
2) Berzelius' Jahresb. XXVII, 621.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 37.

ähnlich wie Taurin riecht. Er würde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet	Taurin
C^4	19,08	19,41	—	19,2	19,28
N	11,98	—	—	11,2	11,25
H^7	5,66	5,97	—	5,6	5,73
O^6	—	—	—	38,4	38,04
S^2	25,79	25,30	25,24	25,6	25,70,

welche Resultate mit der Zusammensetzung des Taurins und mit der Formel $C^4NH^7O^6S^2$ übereinstimmen, weshalb Redtenbacher der Ansicht ist, dass er sich von dem Taurin nur dadurch unterscheide, dass die Bestandtheile darin in einem loseren Zustande mit einander verbunden seyen.

Die auf diese Weise gebildete künstliche Verbindung löst sich leicht in Wasser auf, aber beim Verdunsten bildet sie nur wenige Krystalle, indem sie grösstentheils zu einer gummigen Masse eintrocknet. In Spiritus löst sie sich etwas auf, aber nur wenig in Alkohol. Auch wenn starker Alkohol zu einer gesättigten Lösung dieses Körpers in Wasser gesetzt wird, so sinkt er doch nur in Gestalt eines Syrups zu Boden, ohne dass sich Krystalle zeigten, welche sich erst nach längerer Zeit bilden. Vermischt man diesen salzartigen Körper mit einer Säure, so entwickelt sich schweflige Säure und Aldehyd, während ein Ammoniumoxydsalz gebildet wird. Beim Erhitzen mit Kali verhält er sich eben so, wie wenn man Aldehyd-Ammoniak mit Kali erhitzt. Die Salze von Baryt, Blei und Silber geben damit Niederschläge, die sich in Säuren auflösen. Alle Versuche, dieses saure schwefligsaure Aldehyd-Ammoniak in Taurin zu verwandeln, wollten nicht glücken.

Cholesterin. Cholesterilin.

Setzt man nach Zwenger[1]) Cholesterin zu einer mit ihrer halben Volummenge Wasser verdünnten und bis zu + 60 bis 70° erhitzten Schwefelsäure und darauf noch tropfenweise Schwefelsäure, bis das Cholesterin seine krystallinische Beschaffenheit verloren hat, weich, zusammenhängend und dunkelroth geworden ist, so bilden sich drei neue feste Kohlenwasserstoffe, ohne dass dabei eine Gas-Entwickelung stattfindet. Durch Vermischen mit Wasser entfernt man den grössten Theil der Schwefelsäure, welche ausserdem nichts aufgelöst enthält. Kocht man die Masse dann mit Aether, so löst dieser zwei Körper daraus auf, und lässt einen dritten ungelöst zurück. Zwenger nennt alle drei Producte *Cholesterilin* und er unterscheidet sie dann durch die vorgesetzten Buchstaben a, b und c. Wendet man gleich zu Anfange concentrirte Schwefelsäure an, so bilden sich zwar auch dieselben Kohlenwasserstoffe, aber es findet dann auch eine noch weiter gehende Zersetzung statt, so dass die Masse pechartig wird.

ª*Cholesterilin* ist der in Aether unlösliche Kohlenwasserstoff. Es hat eine weisse Farbe mit einem Stich ins Gelbe, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und wenig löslich in Aether, und kann aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung darin beim Erkalten in Krystallen erhalten werden. Es löst sich in flüchtigen Oelen, wird durch Chlor zersetzt und vereinigt sich mit concentrirter Schwefelsäure zu einer weissen harzartigen Masse, welche Verbindung jedoch, wenn die Einwirkung der Schwefelsäure nicht zu lange fortgedauert hatte, durch Wasser wieder zersetzt wird. Es schmilzt bei + 240°

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 5.

und erstarrt amorph. Es wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{52}	88,22	87,29	88,07
H^{26}	12,15	12,04	11,93,

wonach also die Zusammensetzung der Formel $C^{52}H^{26}$ entspricht.

^b^ und ^c^*Cholesterilin* sind in der Aetherlösung enthalten, welche von dem ^a^Cholesterilin abfiltrirt worden ist. Vermischt man diese Lösung mit Alkohol, so schlagen sich beide Körper daraus nieder, während noch unverändertes Cholesterin aufgelöst bleibt. Löst man dann das Gemenge wieder in Aether auf, und lässt man diese Lösung verdunsten, so schiesst daraus das ^b^Cholesterilin zuerst in Krystallen an, und die Mutterlauge lässt darauf beim weiteren Verdunsten das ^c^Cholesterilin als eine harzartige Masse zurück.

Das ^b^*Cholesterilin* ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol, aber es löst sich ziemlich leicht in Aether, woraus es in weissen, glänzenden Blättern anschiesst. Von fetten und flüchtigen Oelen wird es ebenfalls leicht aufgelöst. Es schmilzt bei + 255° und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch, aber es krystallisirt nicht mehr, wenn man es längere Zeit geschmolzen erhalten hat. In seinem Verhalten zu Säuren ist es dem ^a^Cholesterilin ähnlich. Bei der Analyse bekam Zwenger folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{22}	88,25	88,33	88,00
H^{18}	12,11	12,25	12,00,

wonach er die Formel $C^{22}H^{18}$ dafür vorschlägt.

Das ^c^*Cholesterilin* ist etwas gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Aether. Von fetten und flüchtigen Oelen wird es leicht auf-

gelöst. Gegen Säuren verhält es sich wie die beiden vorhergehenden Arten. Es schmilzt bei + 127° und erstarrt beim Erkalten amorph. Giebt bei der trocknen Destillation eine bedeutende Menge von einem flüchtigen, aromatisch riechenden Oel, und lässt dabei nur unbedeutend Kohle zurück. Bei der Analyse bekam Zwenger folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^{27}	87,98	87,87	88,04
H^{22}	11,96	12,02	11,96,

wonach er dafür die Formel $C^{27}H^{22}$ vorschlägt.

Die für alle diese Cholesterilin-Arten aufgestellten Formeln erklärt Zwenger selbst nur für hypothetische, indem sie alle auch wohl nur einerlei Formel haben könnten. Da man inzwischen für die Aufstellung der Formel für das Cholesterin noch keinen anderen Ausgangspunkt hat, als den Wasserverlust von 2,9 Procent, welchen das krystallisirte Cholesterin abgiebt, wenn man es bei + 100° trocknet, so glaubt Zwenger, dass die Bildung dieser Kohlenwasserstoffe einige Aufklärung über die richtige Zusammensetzung des Cholesterins geben könne, und dass die von Schwendler und Meissner für diesen Körper aufgestellte Formel = $C^{84}H^{72}O^{3}$ gegen $C^{81}H^{69}O^{3}$ vertauscht werden müsse, wonach die procentische Zusammensetzung die folgende wird:

	Gefunden Marchand	Gefunden Schwendler und Meissner	Berechnet
C^{81}	83,79	84,12	83,93
H^{69}	11,99	12,03	11,91
O^{3}	4,22	3,85	4,16

Diese Formel = $C^{81}H^{69}O^{3}$ kann dann wiederum als aus $C^{32}H^{26}$ + $C^{22}H^{18}$ + $C^{27}H^{22}$ + $3\dot{H}$ zusammengesetzt betrachtet werden. Das krystallisirte Cho-

letzterin wird dann mit der Formel $C^{81}H^{69}O^{5} + 2\dot{H}$ ausgedrückt, nach welcher Formel der bei + 100° daraus weggehende Wassergehalt 3,0 Procent beträgt.

Harn.

Harnstoff aus knallsaurem Ammoniumoxyd.

Gladstone[1]) hat knallsaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und er hat gefunden, dass dabei Harnstoff und Rhodanwasserstoff (Schwefelcyanwasserstoff) gebildet werden. Der Process der Verwandlung wird durch das folgende Schema erklärt:

$$(\dot{C}uC^2NO + \dot{N}H^4C^2NO) + 3HS = CuS + 2\dot{H} + C^2H^4N^2O^2 + C^2NHS^2$$

Harnstoff Rhodanwasserstoff.

Harnstoff im Humor vitreus.

Berzelius hatte angegeben, dass der Humor vitreus in den Augen des Ochsens 1,63 Proc. fester Bestandtheile enthält. Millon[2]) hat nun gefunden, dass diese festen Bestandtheile 20—25 Procent Harnstoff enthalten, und dass in dem Humor vitreus aus den Augen von Menschen und Hunden ebenfalls Harnstoff vorkomme. Diese Entdeckung ist von Wöhler[3]) bestätigt worden, welcher jedoch 50 Kalbsaugen bedurfte, um mit Sicherheit den Harnstoff darin darzulegen.

Quantitative Bestimmung des Harnstoffs.

Die bekannte Eigenschaft des Harnstoffs, dass er sich beim Erhitzen seiner Lösung über 100° in Kohlensäure und in Ammoniak zersetzt, wendet Bunsen[4]) an, um diesen Körper quantitativ zu bestimmen. Da inzwischen die angeführte Zersetzung nur langsam bei + 120° vor sich geht, so schreibt er vor, den Versuch in einem zugeblasenen starken Glas-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 1.
2) Compt. rend. XXVI, 121.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 128.
4) Das. LXV, 375.

rohr bei einer Temperatur von etwa + 220 — 240° vorzunehmen, wobei sie schon in Zeit von einigen Stunden stattfindet. Im Uebrigen hat er sich überzeugt, dass die im Harn vorkommenden anderen Bestandtheile, sowie auch Milch, Eiweiss, Blut, Muskelfaser, Sehnen, Fett, Speichel, Nasenschleim, Harnzucker, Kochsalz, schwefelsaures Natron und phosphorsaures Ammoniak u. s. w. keinen bemerkbaren Einfluss auf die Bestimmung der Quantität des Harnstoffs nach seiner Methode ausüben, dass aber das Kreatin im Harn der einzige Bestandtheil desselben ist, welcher dabei unter Bildung von Sarkosin auch Kohlensäure hervorbringt. Inzwischen ist der Gehalt an Kreatin im Harn so geringe, dass er in diesem Falle ganz vernachlässigt werden kann. Sein Verfahren besteht nun im Folgenden.

Man wiegt 50 — 60 Grammen Harn in eine Digerirflasche und giesst den grösseren Theil davon in eine andere trockne Digerirflasche, und bestimmt das Gewicht der in diese eingegossenen Portion A durch neues Wägen der entleerten Flasche. Die so abgewogene Quantität Harn A wird mit einer concentrirten und mit Ammoniak gesättigten Lösung von Chlorbarium B vermischt, deren Gewicht auf dieselbe Weise bestimmt worden ist. Der dadurch beim Umschütteln sich bildende Niederschlag wird auf einem gewogenen und vorher nicht befeuchteten Filtrum gesammelt, und man lässt dabei 25 bis 30 Grammen von der durch das Filtrum gehenden Flüssigkeit in das noch offene Ende einer starken vorher gewogenen Glasröhre tropfen, in die man vorher etwa 3 Grammen Chlorbarium eingelegt hat. Nachdem das Gewicht der hinein filtrirten Flüssigkeit C bestimmt worden ist, bläst man das Rohr zu. Der vorher auf dem gewogenen

Filtrum gesammelte Baryt-Niederschlag wird ausgewaschen und durch Wägen sein Gewicht b bestimmt. Das Glasrohr wird nun 3 — 4 Stunden lang in einem Oelbade einer Temperatur von + 220 — 240° ausgesetzt, darauf erkalten gelassen, abgesprengt und das Gewicht des darin ausgefällten kohlensauren Baryts k bestimmt. Bezeichnet man dann mit H den Harnstoff, so erhält man die davon in der angewandten Harn-Portion vorhandene Quantität, wenn man die gefundenen Werthe für A, B, C, b und k in die folgende Formel stellt:

$$H = \frac{30,41k\ (A + B - b)}{AC}$$

Millon [1]) hat salpetrigsaures Quecksilberoxydul anzuwenden vorgeschlagen, um den Harnstoff im Harn quantitativ zu bestimmen. Dieses Salz löst sich in schwacher und starker Salpetersäure, ohne zersetzt zu werden. Ist aber Harnstoff vorhanden, so zersetzt sich dieser mit der salpetrigen Säure unter Bildung von Kohlensäuregas und Stickgas. Die sich bildende Kohlensäure wird in kaustischem Kali aufgefangen und gewogen, und wird das Gewicht derselben mit 1,371 multiplicirt, so erhält man die Quantität des Harnstoffs, welcher in der angewandten Harn-Portion enthalten ist. Millon fügt hinzu, dass die Gegenwart von Harnsäure, Hippursäure, Oxalsäure, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, Albumin, Harnzucker und Bestandtheile der Galle keinen bemerkbaren Einfluss auf die Zuverlässigkeit des Resultats hätte.

Gleichzeitig hat Millon auch das specif. Gewicht des normalen Menschenharns bestimmt. Dasselbe variirt zwischen 1,0046 und 1,0290, während der procentische Gehalt an Harnstoff gleichzeitig zwischen

1) Compt. rend. XXVI, 119.

0,439 und 3,177 variirt. Der Harn von Kaninchen enthält 0,301 bis 0,614 Procent und der Harn von Hunden 9,208 — 11,109 Proc. Harnstoff. Ausserdem hat Millon auch das specif. Gewicht und den Harnstoffgehalt im Menschenharn bei verschiedenen Krankheiten bestimmt.

Neutrale Salze der Harnsäure.

Bensch [1]) hat in Gesellschaft von Allan die Untersuchungen über einen Theil der neutralen harnsauren Salze fortgesetzt, welche von ihm schon früher [2]) allein angefangen worden waren. Ich will hier der Kürze wegen im Folgenden die wasserfreie Harnsäure $= C^5HN^2O^2$ mit $\overline{U}$ bezeichnen.

Das *neutrale Kalisalz*, $\dot{K}\overline{U}$, wird am leichtesten dadurch dargestellt, dass man eine verdünnte Kalilauge in der Kälte so lange mit in Wasser angerührter Harnsäure vermischt, als sich diese noch darin auflöst. Beim Verdunsten der Lösung tritt während des Kochens in der Retorte ein Zeitmoment ein, bei welchem sich das Salz in feinen Nadeln abscheidet, weshalb man sie dann zur Krystallisation bei Seite stellt. Die Krystalle werden zuerst mit verdünntem und darauf mit stärkerem Alkohol gewaschen. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz verliert bei + 120° kein Wasser. Es löst sich in 44 Theilen kaltem und 35 Theilen siedendem Wasser. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{K}$, C, H und $\overline{U}$ analysirt. Das *saure Kalisalz* erfordert 790 Theile kaltes und 75 Theile siedendes Wasser zur Auflösung.

Das *neutrale Natronsalz*, wird eben so wie das Kalisalz dargestellt. Es löst sich in 77 Theilen kaltem und 85 Theilen siedendem Wasser. Das *saure*

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 181.

2) Berzelius' Jahresb. XXVI, 866.

Natronsalz erfordert 1150 Theile kaltes und 122 Theile siedendes Wasser, um aufgelöst zu werden.

Ein *neutrales Ammoniumoxydsalz* scheint nicht zu existiren. Das *saure Salz* bedarf 1600 Theile kaltes Wasser zur Auflösung.

Ein *neutrales Talkerdesalz* scheint, wenigstens in fester Gestalt, ebenfalls nicht zu existiren, denn wenn man den Niederschlag, welcher beim Vermischen des neutralen Kalisalzes mit einem neutralen Talkerdesalze entsteht, mit Wasser kocht, so bleibt immer kaustische Talkerde ungelöst zurück. Das *saure Talkerdesalz* bedarf 3750 Theile kaltes und 160 Theile siedendes Wasser zur Auflösung.

Neutrale harnsaure Kalkerde, $\dot{C}a\overline{U}$, ist ein körniges Salz, welches nach dem Trocknen bei + 100° kein Wasser enthält. Es löst sich in 1500 Theilen kaltem und 1440 Theilen siedendem Wasser. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{C}a$, C und H analysirt. Das *saure Kalksalz* löst sich in 603 Theilen kaltem und 276 Theilen siedendem Wasser.

Das *neutrale Strontiansalz* setzt sich in feinen mikroscopischen Nadeln ab. Nach dem Trocknen bei + 100° besteht es aus $\dot{S}r\overline{U} + 2\dot{H}$. Das Krystallwasser geht bei + 165° daraus weg. Zur Auflösung bedarf es 4300 Theile kaltes und 1790 Theile siedendes Wasser. Es ist auf den Gehalt an $\dot{S}r$, $\overline{U}$ und $\dot{H}$ analysirt worden. Das *saure Salz* löst sich in 5300 Theilen kaltem und 2300 Theilen siedendem Wasser.

Das *neutrale Barytsalz*, $\dot{B}a\overline{U} + \dot{H}$, verliert nach dem Trocknen bei + 100° sein Krystallwasser bei + 170°. Das Salz ist körnig, löst sich in 7900 Theilen kaltem und 2700 Theilen siedendem Wasser. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{B}a$, C, H, $\overline{U}$ und $\dot{H}$ analy-

sirt. Das *saure Barytsalz* ist in kaltem und in siedendem Wasser unauflöslich.

Das *neutrale Bleisalz* schlägt sich amorph nieder. Ob es Wasser enthält, ist unsicher geblieben.

Oxydation der Harnsäure durch Kaliumeisencyanid.

Schlieper[1]) hat den Process der Oxydation der Harnsäure durch Kaliumeisencyanid studirt. Wird eine Lösung der Harnsäure in etwas überschüssigem Kali mit Kaliumeisencyanid vermischt, so löst sich dieses letztere darin auf, indem es dabei in Kaliumeisencyanür übergeht. Dabei muss von Zeit zu Zeit kaustisches Kali zugesetzt werden, weil sich sonst saures harnsaures Kali daraus niederschlägt. Man fährt so mit dem abwechselnden Zusätzen von Kaliumeisencyanid und kaustischem Kali fort, bis Salzsäure keinen Niederschlag von Harnsäure mehr hervorbringt. Vermischt man dann die Flüssigkeit, welche schwach nach Ammoniak riecht und freies Kali enthält, so wie auch Kaliumeisencyanür und die aus der Harnsäure entstandenen neuen Körper, mit Schwefelsäure bis zur nicht völligen Neutralisirung, so entwickelt sich Kohlensäure, und beim Verdunsten der Flüssigkeit entweicht fortwährend Ammoniak in Folge einer weiteren Metamorphose der neu gebildeten Körper. Nachdem der grösste Theil des Kaliumeisencyanürs durch Krystallisation abgeschieden worden ist, vermischt man die weiter concentrirte Mutterlauge mit Alkohol, wodurch nun Kaliumeisencyanür und schwefelsaures Kali daraus niedergeschlagen werden. Beim Verdunsten der filtrirten Spiritus enthaltenden Flüssigkeit scheidet sich ein klebriger Syrup ab, welcher nach mehrere Wochen langem ruhigem Stehen ein undeutlich krystallinisches Ansehen bekam.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 214.

Eine andere Portion Harnsäure wurde auf dieselbe Weise behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass dabei Essigsäure anstatt Schwefelsäure angewandt wurde. Wenn dann nach dem Auskrystallisiren des Kaliumeisencyanürs die Mutterlauge mit Alkohol versetzt wurde, so bildeten sich keine Krystalle, sondern nur ein Syrup.

Wurde der in Alkohol unlösliche Theil in Wasser aufgelöst und das Kaliumeisencyanür genau mit essigsaurem Kupferoxyd zersetzt, so bildete sich in der abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Alkohol ein Niederschlag, der sich als neutrales oxalsaures Kali herausstellte.

Der oben angeführte krystallinische Körper wurde durch Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt, wobei er in kleinen wasserklaren, glänzenden Prismen anschoss, die sich schwierig in kaltem Wasser und in Spiritus auflösten, aber leicht löslich in warmem Wasser waren. Sie lösten sich auch in Kali auf, die Lösung entwickelte beim Erwärmen Ammoniak und die Flüssigkeit enthielt dann Oxalsäure. Wird eine Lösung dieses Körpers mit Ammoniak vermischt und dann salpetersaures Silberoxyd zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag. Bei der Analyse gab derselbe folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet
C^4	29,91	30,13	30,37
N^2	35,17	—	35,18
H^3	3,97	4,12	3,79
O^3	—	—	30,66.

Diese Resultate, welche der Formel $C^4N^2H^3O^3$ entsprechen, und die angeführten Reactionen stimmen mit denen des Allantoins überein, wodurch auch die Bildung der Oxalsäure erklärt wird, weil bekanntlich

das Allantoin durch Kochen mit Alkalien in Oxalsäure und in Ammoniak zersetzt wird.

Lantanursäure. Blieb der vorhin erwähnte durch Alkohol gefällte klebrige Syrup an der Luft ruhig stehen, so zerfloss er. Durch Vermischen seiner Lösung in Wasser mit essigsaurem Bleioxyd wurde ein Niederschlag erhalten, welcher den organischen Körper mit Bleioxyd verbunden enthielt, aber worin ein Theil des Bleioxyds in Gestalt einer basischen Verbindung enthalten seyn muss. Die Bleioxyd-Verbindung wurde bei + 100° getrocknet, dann analysirt und die Zusammensetzung des organischen Körpers darin für sich berechnet, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

	Gefunden		Berechnet
C^6	31,40	31,31	31,03
N^2	23,89	23,89	24,13
H^4	3,60	3,51	3,44
O^6	41,11	41,29	41,40,

welche mit der Formel $C^6N^2H^4O^6$ übereinstimmen, und Schlieper nennt diesen Körper *Lantanursäure*.

Da durch den Einfluss des Kaliumeisencyanids unter der Mitwirkung von Kali Sauerstoff frei wird, und Kaliumeisencyanür entsteht, so glaubt Schlieper, dass Allantoin und Kohlensäure die hauptsächlichsten Producte der Einwirkung von Kaliumeisencyanid auf Harnsäure seyen, und er erklärt den Process mit dem folgenden Schema:

$$\underset{\text{Harnsäure}}{C^5N^2H^2O^3} + O + \dot{H} = \underset{\text{Allantoin.}}{C^4N^2H^3O^3} + \ddot{C}$$

Die Bildung der Lantanursäure wird darauf dadurch hervorgebracht, dass das Allantoin unter dem Einflusse des Kali's eine weitere Veränderung erfährt, wobei 2 Atome Allantoin 2 Atome Wasser aufnehmen und damit einen Körper bilden, der nach der

Formel $C^8N^2H^8O^8$ zusammengesetzt ist, und von dem er vermuthet, dass er durch eine anhaltendere Berührung oder Erhitzung mit den Alkalien in Lantanursäure und in Harnstoff zerfalle, wie dieses in dem folgenden Schema klar wird:

$$C^8N^4H^8O^8 = C^6N^2H^4O^6 + C^2N^2H^4O^2$$

Lantanursäure. Harnstoff.

Dass Harnstoff bei dieser Operation gebildet wird, hat Schlieper ebenfalls dargelegt.

Hidantoinsäure.

Da es demnach von Interesse seyn musste, auch das Verhalten des Allantoins gegen Kali zu prüfen, so hat Schlieper einige Versuche darüber angestellt. Setzt man eine Säure zu einer frisch bereiteten Lösung von Allantoin in Kali, so kann man alles Allantoin wieder ausfällen, aber dieses findet nicht mehr statt, wenn das Kali 1 — 2 Tage lang darauf eingewirkt hat. Vermischt man dann die Kalilösung mit Essigsäure im Ueberschuss und hierauf mit Alkohol, so schlägt sich bald die Kaliverbindung einer neuen Säure in Gestalt einer farblosen, ölartigen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit nieder, die darin enthaltene Säure nennt Schlieper *Hidantoinsäure*. Ihr Kalisalz kann nicht krystallisirt erhalten werden. Nach einer Analyse des bei + 100° getrockneten hidantoinsauren Bleioxyds, welches sich als ein weisses Salz niederschlägt, hat dasselbe folgende Zusammensetzung:

	Gefunden		Berechnet
Pb	39,09	39,37	38,79
C^8	16,75	—	16,69
N^4	19,04	—	19,47
M^8	2,90	—	2,77
O^8	22,22	—	22,28,

woraus also hervorgeht, dass sich dabei eine Säure,

welche nach der Formel $C^8N^4H^8O^8$ zusammengesetzt ist, gebildet hat, und dass diese als aus $2\,C^4N^2H^3O^3$ (Allantoin) + $2\dot{H}$ zusammengesetzt betrachtet werden kann. Nachdem die Säure aus ihrer Verbindung mit Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure abgeschieden worden war, und man dann versuchte ihre Lösung zu verdunsten, so zersetzte sie sich.

Kohlensäure im Harn.

Marchand [1]) hat einige Versuche angestellt um zu erfahren, wie es sich mit der schon lange streitig gewesenen Frage verhält: ob der Harn freie Kohlensäure enthält oder nicht? Er hat dabei gefunden, dass der Gehalt an Kohlensäure so gross ist, dass 100 Grammen Harn ungefähr 10 Cub. Centimeter Kohlensäuregas enthalten. Der Kohlensäuregehalt vermehrt sich durch den Genuss Kohlensäure-haltiger Getränke. Er hat ferner gefunden, dass auch frische Milch immer Kohlensäure enthält. In frischer Ochsengalle bekam er ebenfalls deutliche Reactionen auf Kohlensäure.

Umbildung organischer Körper im Harn.

Wöhler [2]) und Frerichs haben gemeinschaftlich Untersuchungen über die Veränderungen angestellt, welche insbesondere organische Stoffe bei ihrem Uebergang in den Harn erleiden.

Sie gaben Hunden *spirige Säure* ein, und diese wurde dann unverändert im Harn wieder gefunden, und, wiewohl diese Säure mit der Benzoësäure isomerisch ist, so konnte doch keine Hippursäure in dem Harn entdeckt werden. Die erwähnte Säure wirkt übrigens nicht giftig. — Darauf liessen sie Hunden und Kaninchen Blausäure-freies *Bittermandelöl* verschlucken, worauf nachher oxalsaure Kalk-

---

1) Journ. für pract. Chemie, XLIV, 250.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXV, 335.

erde und viele Hippursäure in dem Harn derselben gefunden wurde. Das Oel wirkt nicht giftig. — *Amygdalin* ist ebenfalls nicht giftig. Vermischt man den Harn mit einer Emulsion von Mandeln, so bekommt er den Geruch nach Blausäure, wonach es also scheint, dass das Amygdalin unverändert in den Harn übergeht. Amygdalin oder Hippursäure konnten jedoch nicht direct in dem Harn nachgewiesen werden. — *Benzoeäther* wirkt berauschend. Der Harn enthält nachher keinen Aether mehr, aber viele Hippursäure. — *Peruvianischer Balsam* veranlasste in Folge seines Gehalts an Zimmetsäure bei einem Hunde die Bildung von Hippursäure. — *Gerbsäure*, welche einem Hunde eingegeben wurde, verwandelte sich in Gallussäure, Brenzgallussäure und in eine huminartige Säure. — *Harnsäures Ammoniak*, welches von Menschen eingenommen wurde, veranlasste die Bildung von vieler Oxalsäure und einem bedeutenden Gehalt an Harnstoff, aber Allantoin konnte nachher nicht in dem Harn entdeckt werden. — Wurde dagegen *Allantoin* für sich eingenommen, so konnte nachher in dem Harn weder Oxalsäure noch Allantoin entdeckt werden. *Rhodankalium* wird in Harn unverändert wieder gefunden, und es wirkt nicht giftig. *Rhodallin* setzt sich im Harn in Schwefelcyanammonium um. Wie Allyl dabei verwandelt wird, konnte nicht erforscht werden. — *Chinon* und *Anilin* wirken nicht giftig. Nach dem Verschlucken finden sie sich als solche im Harn nicht wieder, inzwischen konnten ihre Metamorphosen-Producte nicht gefunden werden. *Carbolsäure* wirkte sehr giftig, und Wöhler und Frerichs glauben, dass die medicinische Wirksamkeit des Castoreums von einem geringen Gehalt an Carbolsäure darin herrühre. — *Alloxantin* findet

sich nach dem Verschlucken nicht als solches in dem Harn des Menschen wieder, so wie auch kein Alloxan darin erkannt wurde. Der Harn enthielt dagegen viel Harnstoff. — *Harnstoff* verwandelt sich in kohlensaures Ammoniak, und der Harn blieb sauer, wie vorher. — *Arseniksäure* wirkt weit weniger giftig als arsenige Säure, und Wöhler und Frerichs vermuthen, dass ihre giftigen Wirkungen wahrscheinlich nur davon herrühren, dass sie sich in dem Organismus partiell zu arseniger Säure reducirt. — *Arseniksaure Kalkerde* wirkt, wenigstens in grösseren Dosen giftig. — Die *phosphorige Säure* ist in dem Falle der arsenigen Säure ähnlich, dass sie sehr giftig auf den Organismus einwirkt, welcher Umstand von den Arbeitern in Zündhölzer-Fabriken sehr beachtet zu werden verdient.

Färbung des Harns durch Rhabarber.

Schlossberger [1]) hat die Frage zu erforschen gesucht, welcher der Bestandtheil in der Rhabarber ist, der nach dem Einnehmen der Rhabarber die Veranlassung giebt, dass sich der Harn so stark färbt. In Folge seiner Versuche ist er der Ansicht, dass die beiden in der Rhabarber vorhandenen Bestandtheile Phäoretin und Erythroretin die Ursache davon sind.

Milchsäure im Fleisch.

Im vorigen Jahresberichte, S. 529, wurden einige Versuche von Liebig angeführt, welche darauf hinzudeuten schienen, dass die in dem Wasserextract von Fleisch vorhandene Milchsäure in gewissen Beziehungen verschieden sey von der, welche künstlich durch Umsetzung von Rohrzucker u. s. w. erhalten werden kann. Engelhardt [2]) hat nun genauer

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 83.
2) Daselbst LXV, 359.

untersucht, wie es sich damit verhält, und er hat gefunden, dass sie durch mehrere Verschiedenheiten characterisirt werden. Engelhardt scheint daher geneigt zu seyn anzunehmen, dass die Milchsäure im Fleischextract, die [a]*Milchsäure*, eine einbasische Säure sey, während die künstlich durch Gährung bereitete, die [b]*Milchsäure* eine zweibasische Säure wäre.

In dem Verhalten gegen Spiritus, Aether und Wasser unterscheidet sich die [a]Milchsäure nicht von der [b]Milchsäure. Keine von beiden krystallisirt, und beide werden aus ihren Verbindungen mit Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Auch haben die Natronsalze beider Säuren einerlei physikalische Charactere. Aber die folgenden Salze dieser beiden Säuren zeigen einen ungleichen Wassergehalt und andere Abweichungen, und ausserdem werden die Salze der [a]Milchsäure dadurch characterisirt, dass sie ihr Wasser mit einer grösseren Kraft zurückhalten, als die der [b]Milchsäure.

Das *Kalksalz* der [a]Milchsäure krystallisirt aus Wasser immer mit 4 Atomen Wasser, während das Kalksalz der [b]Milchsäure dabei immer 5 Atome Krystallwasser bindet. Krystallisirt man sie aus einer Lösung in Spiritus, so soll jedoch der paradoxe Umstand eintreffen, dass die Salze beider Säuren mit 5 Atomen Krystallwasser anschiessen. Wird aber dann das mit 5 Atomen Wasser angeschossene [a]milchsaure Kalksalz mit Wasser umkrystallisirt, so schiesst es daraus wieder mit 4 Atome Wasser an. Das Salz der [a]Milchsäure erfordert zur Lösung 12,4 und das der [b]Milchsäure nur 9,5 Theile kaltes Wasser. Beide verlieren ihr Krystallwasser bei $+ 100^{0}$, aber das Salz der [a]Milchsäure langsamer.

Das *Talkerdesalz* der [a]Milchsäure löst sich leich-

ter in Wasser als das der [b]Milchsäure. Das Salz der ersteren Säure scheint 4 und das Salz der letzteren Säure nur 3 Atome Wasser zu enthalten.

Das *Zinksalz* der [a]Milchsäure krystallisirt immer mit 2 und das der [b]Milchsäure immer mit 3 Atomen Wasser. Das letztere verliert bei + 100° bald sein Wasser, wogegen das erstere nur sehr langsam. Das Salz der [b]Milchsäure kann bis zu + 210° erhitzt werden, ohne dass es sich zersetzt, wogegen das Salz der [a]Milchsäure schon bei + 100—150° einen Verlust erleidet und brenzliche Producte liefert. Das Salz der [a]Milchsäure löst sich in 2,88 Theilen siedendem und in 5,7 Theilen kaltem Wasser, so wie es 2,23 Theile siedenden und kalten Alkohol zur Lösung erfordert; dagegen bedarf das Salz der [b]Milchsäure 6 Theile siedendes und 58 Theile kaltes Wasser zur Lösung, so wie es auch in Alkohol fast unauflöslich ist. Ausserdem schiesst das Salz der [a]Milchsäure in matten feinen Nadeln an, während das Salz der [b]Milchsäure sich in Gestalt einer glänzenden Kruste absetzt. Engelhardt konnte nicht aus der aus Zucker dargestellten Milchsäure ein solches basisches Zinkoxydsalz darstellen, wie Liebig mit der Milchsäure dargestellt zu haben angiebt, welche im Sauerkraut enthalten ist.

Das *Nickeloxydsalz* der [a]Milchsäure verliert schon bei + 100° seine 3 Atome Krystallwasser, während das Salz der [b]Milchsäure bei + 100° nur 2 und erst bei + 130° das dritte Atom Wasser abgiebt.

Das *Kupferoxydsalz* der [a]Milchsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, matten, himmelblauen Warzen, während das Salz der [b]Milchsäure in grossen, wohl ausgebildeten, glänzenden, dunkelblauen oder grünen Krystallen anschiesst. Das Salz der [b]Milchsäure löst

sich in 6 Theilen kaltem und 2,2 Theilen siedendem Wasser, so wie in 115 Theilen kaltem und 26 Theilen kochendem Alkohol; dagegen erfordert das Salz der aMilchsäure 1,95 Theile kaltes und 1,24 Theile siedendes Wasser, so wie es auch in Alkohol weit leichter auflöslich ist. Das Salz der bMilchsäure verliert sowohl über Schwefelsäure als auch bei + 100° seine 2 Atome Krystallwasser, ohne sich sonst zu verändern, und es zersetzt sich nicht eher als bei + 200 bis 210°. Der Wassergehalt des amilchsauren Kupferoxyds dagegen ist sehr unsicher, indem bei 2 Versuchen 8,956 und 9,581 Procent Wasser darin gefunden wurden, welche Quantität keinem einfachen Verhältniss entspricht, indem 2 Atome Wasser 12,980 und 1 Atom nur 6,937 Procent voraussetzt. Wird ferner das amilchsaure Salz bei + 100° getrocknet und darauf bis zu + 140° erhitzt, so verliert es noch mehr an Gewicht und dann lässt es beim Behandeln mit Wasser eine bedeutende Quantität Kupferoxydul ungelöst zurück.

Heintz[1]) hat die Angaben von Engelhardt über den Wassergehalt in dem Zinkoxydsalze von den beiden im Fleisch und in der Milch vorhandenen ungleichen Milchsäuren bestätigt, aber da er der Ansicht war, dass sie sich vielleicht auch durch einen ungleichen Gehalt an Wasserstoff unterscheiden könnten, so analysirte er die beiden Zinksalze auf ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Zinkoxyd; inzwischen fand er die darin vorhandene Säure in beiden Fällen nach der Formel $C^6H^5O^5$ zusammengesetzt. Durch Elementar-Analysen der Salze mit Bleioxyd und mit Silberoxyd von der Milchsäure aus Fleisch

1) Poggend. Ann. LXXV, 391.

hat er ferner die für dieselben aufgestellten Formeln $\dot{P}bC^6H^5O^5$ und $\dot{A}gC^6H^5O^5$ bestätigt, nachdem er in Betreff des Silbersalzes die Beobachtung gemacht hatte, dass es sich aus seiner Lösung in heissem Alkohol unkrystallisirt abscheidet, während das aus Zucker bereitete milchsaure Silberoxyd sich beim Erkalten krystallinisch daraus abscheidet. Heintz schlägt vor, die Milchsäure aus Fleisch *Paramilchsäure* zu nennen.

Kreatin und Kreatinin.

Heintz[1]) hat die Krystallform des Kreatins und des Kreatinins genauer untersucht, und er hat dabei ähnliche Verhältnisse beobachtet, wie die, welche schon früher bei den Krystallformen des Augits und der Hornblende bemerkt worden sind. In einer späteren Abhandlung hat er[2]) gezeigt, dass das Kreatinin in Kreatin umgesetzt werden kann, und dass diese Umsetzung, welche sich aufs Genaueste an die von Liebig entdeckte Verwandlung des Kreatins in Kreatinin anschliesst, am besten dadurch hervorgebracht werden kann, dass man Kreatinin-Chlorzink durch Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt. Das Kreatinin-Chlorzink dazu wird erhalten, wenn man verdunsteten Harn mit Chlorzink vermischt. Man kann aber auch das aus reinen Materialien dargestellte Kreatinin-Chlorzink dazu anwenden. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Schwefelzinks wird die Flüssigkeit verdunstet, worauf dann Kreatin daraus anschiesst, wenn man Alkohol hinzufügt. Wird das nun angeschossene Kreatin abgeschieden, und das noch in der Lösung vorhandene Kreatinin durch Chlorzink ausgefällt, so kann man durch erneuerte Behand-

1) Poggend. Ann. LXXIII, 595.
2) Daselbst, LXXIV, 125.

lungen mit Ammoniak und Schwefelammonium, Abfiltriren des Schwefelzinks, Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit und Vermischen derselben mit Alkohol noch mehr Kreatin bekommen. Wenn das Kreatinin aus seinen Verbindungen mit Salzsäure und Schwefelsäure abgeschieden wird, so hat sich zwar auch ein wenig Kreatin daraus gebildet, aber nur sehr unbedeutend. Heintz glaubt, dass das Kreatin nicht fertig gebildet im Harn vorkomme, sondern dass das, was man daraus erhalte, auf Kosten des Kreatinins erst gebildet worden sey.

Schlossberger[1]) hat dargelegt, dass Kreatin in dem Fleisch der Menschen enthalten ist, aber dagegen fand er keine Inosinsäure darin. Gregory hat auch keine Inosinsäure im Fleisch der Ochsen finden können. Diese Säure ist also bis jetzt nur in dem Fleisch der Vögel gefunden worden.

Muskelgewebe der Fische.

Baumhauer[2]) hat einige Beobachtungen über die Zusammensetzung des Muskelgewebes der Fische mitgetheilt. Das Fleisch der Fische wurde auf das Genaueste von Haut und Knochen befreit, fein zerhackt und mit Wasser ausgezogen. Die Muskelfasern wurden dabei gallertartig, aber sie sinterten beim Erhitzen bis zu + 80 — 90° wieder zu Klumpen zusammen. Sie liessen dann beim Verbrennen viele Asche zurück, aber durch Behandlung der dabei erhaltenen sehr voluminösen und gallertartigen Masse mit Essigsäure und Auswaschen verminderte sich die Quantität der Asche. Nachdem das Muskelgewebe von Pleuronectes solia und Pleuronectes rhombus getrocknet, dann mit Alkohol und Aether behandelt, und nun bei + 120°

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVI, 80.
2) Journ. für pract. Chem. XLIV, 506.

wieder getrocknet worden war, ergab die Analyse desselben folgende Resultate:

	Pleuronectes solia					Pl. rhombus		
Kohlenstoff	53,14	—	53,66	53,20	53,49	53,69	53,38	53,21
Wasserstoff	6,99	7,20	7,26	7,13	7,16	7,11	7,08	7,13
Stickstoff	15,49	15,22	—	—	—	15,40	15,26	15,38

Das Muskelgewebe von Pleuronectes solia gab beim Verbrennen 1 und das von Pleuronectes rhombus 0,403 Procent Asche. Das auf die vorhin erwähnte Weise, aber nicht mit Essigsäure behandelte Muskelgewebe von Gadus Merlangus lieferte 1,47 Proc. Asche, und es enthielt nach einer Mittelzahl aus den Versuchen 1,25 Procent Schwefel, während es, wenn es auch mit Essigsäure behandelt worden war, nur 0,58 Procent Asche lieferte, und nach einer Mittelzahl 1,198 Procent Schwefel enthielt. Das gereinigte Muskelgewebe von Pleuronectes solia enthielt 0,84 Proc. Schwefel. Baumhauer hat die Lösung des so gereinigten Muskelgewebes in Essigsäure in ihren Reactions-Verhältnissen gegen mehrere Säuren und andere Reagentien untersucht.

Nach dem Auflösen in Kali und Wieder-Ausfällen mit Essigsäure war dieses Muskelgewebe zusammen gesetzt aus:

	Pleuronectes solia	Pleuronectes rhombus
Kohlenstoff	54,83	54,65
Wasserstoff	7,02	7,08
Stickstoff	—	14,71

Diese Zahlen bezeichnen das Mittel der Resultate von den Versuchen. Dieses Muskelgewebe des ersteren gab 0,403 Proc. und das des letzteren 0,432 Proc. Asche. — Bei der Prüfung eines solchen, d. h. mit Kali behandelten Praeparats von Gadus Merlangus

wurden 1,061 und 0,883 Proc. Schwefel darin gefunden. Baumhauer hat auch mit der Lösung des mit Kali behandelten Praeparats in Essigsäure Reactions- und einige andere Versuche, so wie auch quantitative Bestimmungen angestellt.

Castoreum.

Wöhler[1] hat die schon früher aufgestellte Vermuthung bestätigt, dass Carbolsäure im Castoreum vorkomme. Ausserdem hat er im Castoreum sowohl Salicin als auch Benzoesäure gefunden.

Seide-Flüssigkeit.

Ludwig[2] hat den frischen Seidensaft untersucht, wie er von der Seidenpuppe abgegeben wird. Der frisch aus der Puppe zur Zeit der Einspinnung genommene Seidenschlauch hat die Grösse eines Taubenfederkiels, und schliesst eine bernsteingelbe, glasartig durchsichtige, dicke und zähe Flüssigkeit ein. Das damit kalt geschüttelte Wasser färbt sich kaum gelb, aber im Sieden löst sie sich fast vollständig darin auf. Die Lösung reagirt neutral, schäumt beim Aufkochen, aber es wird nichts daraus coagulirt. Die Flüssigkeit lässt nur eine unbedeutende Quantität Asche beim Verbrennen zurück. Lässt man die Lösung des Saftes in Wasser 36 Stunden lang in einem bedeckten Gefässe ruhig stehen, so erstarrt sie zu einer Gallert, die sich beim Erhitzen bis zum Sieden nicht wieder auflöst. Wird die Lösung in Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Essigsäure vermischt, so scheidet sich ein zähes Coagulum daraus ab, welches sich nicht in einem grösseren Zusatz von der Säure wieder auflöst. Setzt man aber gleich von Anfang an auf einmal mehr Säure zu, so bleibt das Gemisch klar und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXVII, 360.

2) Archiv der Pharm. LIV, 142.

dünnflüssig, aber es erstarrt dann doch nach einigen Stunden zu einer Gelee. Wird der Seidenschlauch mit concentrirter Salzsäure gekocht, so erhält man eine dunkel violette Lösung, wird aber vorher das Lösliche darin mit Wasser ausgezogen, so erhält man nur eine gelbe Flüssigkeit. Kaliumeisencyanür bewirkt weder in der Wasserlösung noch in der mit Essigsäure versetzten Flüssigkeit einen Niederschlag. Sublimat, Alaun, Kalkwasser, mit Salzsäure versetztes chlorigsaures Natron, so wie auch salpetersaures Silberoxyd geben keine Fällung. Ist das salpetersaure Silberoxyd sauer, so bildet sich ein zäher, im Lichte braunrother Niederschlag. Gerbsäure, Gallussäure, essigsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kupferoxyd geben gallertartige Niederschläge. Kocht man sie mit einigen Tropfen Kupferlösung und kaustischem Natron, so erhält man, gleichwie dieses mit Leim der Fall ist, eine violette Lösung, und es scheidet sich dabei weder Kupferoxyd noch Kupferoxydul ab. Kocht man sie mit kaustischem Natron, so wird kein Schwefelwasserstoff entwickelt, wenn man nachher Chlorwasserstoffsäure zusetzt.

Die Excremente des Seidenwurms sind grün und geben beim Trocknen 61 Procent Wasser ab. Die feuchten Excremente liefern beim Verbrennen 6,3 Procent Asche und sie enthalten 32,7 Proc. organischer Stoffe, von denen ungefähr 5 Procent von Wasser aufgelöst werden. Ludwig hat einige Reactions-Versuche mit der Lösung dieser löslichen Stoffe angestellt, wonach es scheinen will, dass sie den huminartigen Säuren verwandt sind. Die Asche besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Kali, Chlorkalium, Kalk mit einer geringen Einmengung von phosphorsaurem Kalk, Talkerde und Schwefelsäure.

Cochenille von Algerien.

Chevreul[1]) hat einige vergleichende technische Versuche angestellt, um das färbende Vermögen der Cochenille von Algerien mit dem der Cochenille von Zaccatilla zu vergleichen. Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass die erstere nur 84 Procent von dem der letzteren besitzt.

Leucin und Aposepidin sind identisch.

Die durch Mulder's und Iljenko's Versuche bestätigte Vermuthung, dass Leucin und Aposepidin identisch seyen, ist im Laufe dieses Jahrs vollkommen richtig gefunden worden durch die Versuche, welche sowohl Laurent und Gerhardt[2]) gemeinschaftlich, als auch Cahours[3]) darüber angestellt haben. Nach den jetzt mitgetheilten Analysen hat es sich jedoch herausgestellt, dass in der Formel für das Leucin eine geringe Correction gemacht werden muss. Diese betrifft den Gehalt an Wasserstoff, von dem dasselbe 1 Doppelatom mehr enthält, als bisher darin angenommen wurde. Die Formel dafür ist nämlich $C^{12}H^{15}NO^4 = C^{12}H^{10}O^4 + NH^5$, indem die Analysen die folgenden Resultate gaben:

	Laurent und Gerhardt	Cahours						
	Leucin	Aposepidin				Leucin		Berechnet
C^{12}	54,6	55,19	55,04	54,86	55,10	55,12	54,79	54,96
H^{15}	9,9	9,86	10,11	9,90	10,17	10,06	10,04	9,92
N	—	10,63	10,85	—	—	10,89	—	10,68
O^4	—	—	—	—	—	—	—	24,44.

Zu den von Cahours ausgeführten Analysen des Aposepidins ist dieser Körper für einige derselben aus seiner Verbindung mit Salpetersäure abgeschieden worden. Laurent und Gerhardt haben durch

---

1) Compt. rend. XXVI, 375.

2) Das. XXVII, 256. — Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 321.

3) Compt. rend. XXVII, 266.

Analysen bewiesen, dass salpetersaures Aposepidin und salpetersaures Leucin eine gleiche Zusammensetzung haben.

Die Verbindung des Leucins mit Salzsäure ist nach der Formel $C^{12}H^{10}O^{4}AmCl$ zusammengesetzt, und die mit Salpetersäure entspricht der Formel $C^{12}H^{10}O^{4}\dot{Am}\ddot{\ddot{N}}$. Mit salpetersaurer Kalkerde und Talkerde bildet das Leucin Verbindungen, welche nach den Formeln $C^{12}H^{10}O^{4}Ak + \dot{Ca}\ddot{\ddot{N}}$ und $C^{12}H^{10}O^{4}Ak + \dot{Mg}\ddot{\ddot{N}}$ zusammengesetzt sind, und mit salpetersaurem Silberoxyd soll ebenfalls eine krystallisirende Verbindung dargestellt werden können.

Sowohl Laurent und Gerhardt als auch Cahours machen auf den Zusammenhang aufmerksam, welcher zwischen Glycocoll, Sarkosin und Leucin stattfindet. In der Reihe

$C^{2}H^{3}NO^{4}$ unbekannt
$C^{4}H^{5}NO^{4}$ Glycocoll
$C^{6}H^{7}NO^{4}$ Sarkosin
$C^{8}H^{9}NO^{4}$ unbekannt
$C^{10}H^{11}NO^{4}$ unbekannt
$C^{12}H^{13}NO^{4}$ Leucin

unterscheidet sich nämlich der folgende Körper nur durch 2CH von dem vorhergehenden. Da nun Liebig gezeigt hat, dass das Leucin beim Schmelzen mit Kali die Bildung von Valeriansäure veranlasst, so glauben sie, dass Sarkosin und Glycocoll bei einer ähnlichen Behandlung die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure veranlassen müssten.

Cahours bemerkt ausserdem zwischen Leucin und Thialdin darin eine Analogie, dass der Sauerstoffgehalt in dem ersteren durch Schwefel in dem letzteren ersetzt ist, indem nämlich Leucin $= C^{12}H^{13}NO^{4}$ und das Thialdin $= C^{12}H^{13}NS^{4}$ ist.

